

# Direktes lasergestütztes Rapid Prototyping im binären System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines  
Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. André Gahler  
aus Nordhausen

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
12. Februar 2007

Die Arbeit wurde durchgeführt am:

**Institut für Nichtmetallische Werkstoffe  
der Technischen Universität Clausthal**

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. Wolfgang Schade

Hauptreferent: Prof. Dr.- Ing. Jürgen G. Heinrich

Koreferent: Dr. rer. nat. habil. Jens Günster

# Danksagung

Besonderen Dank möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Jürgen G. Heinrich für die Betreuung und die konstruktiven sowie kritischen Diskussionen widmen.

Weiterer Dank gilt Herrn Dr. Jens Günster, der mit seiner steten Diskussionsbereitschaft sowie treibenden Kraft und seinem Engagement wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Eine große Bereicherung für die vorliegende Arbeit waren die interessanten Beiträge sowie der analytische Support von Herrn Dr. Martin Schmücker des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Köln.

Darüberhinaus danke ich meinen Kollegen und Freunden Dr. Sven Engler und Daniel Raschke für die zahllosen fruchtbaren Diskussionen.

Allen weiteren Mitarbeitern des Institutes möchte ich für ihre Bereitschaft zu helfen ebenfalls meinen Dank aussprechen. Dabei bedanke ich mich insbesondere bei Angelika Ohlendorf für die Probenpräparation und Reinhard Görke für seinen scharfen Durchblick an den Mikroskopen.

Dank möchte ich auch an die elektromechanische Werkstatt des Institutes, im speziellen an Herrn Klaus-Dieter Schütz, Rainer Holly und Ralf Putzig, richten, die mir die nötige technische Unterstützung gaben.

Meine Lieben

- meine Familie und meine Freunde -

gaben mir die Kraft diese Arbeit Wirklichkeit werden zu lassen.

Ich danke Euch von ganzem Herzen.

*In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern,  
die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben,  
während sich der weite Ozean des Unbekannten  
vor unseren Augen erstreckt.*

- Isaac Newton -



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>7</b>
3.1	Interaktion von Photonen und Materie . . . . .	8
3.2	Lasergestütztes Rapid Prototyping . . . . .	11
3.2.1	Keramiken mit polymeren Phasen . . . . .	11
3.2.2	Keramiken mit metallischen Phasen . . . . .	15
3.2.3	Reine keramische Systeme . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>19</b>
4.1	Layer-wise Slurry Deposition (LSD) . . . . .	19
4.1.1	Verfahrensbeschreibung . . . . .	20
4.1.2	Materialien . . . . .	23
4.1.3	Dispersionen . . . . .	24
4.1.4	Laserparameterstudien . . . . .	26
4.2	3D- Laser Surface Sintering (3D- LSS) . . . . .	30
4.2.1	Verfahrensbeschreibung . . . . .	30
4.2.2	Materialien . . . . .	32
4.2.3	Grünkörperherstellung . . . . .	32
4.2.4	Laserparameterstudien . . . . .	33
4.3	Analysenmethoden . . . . .	35
4.3.1	Auflichtmikroskopie . . . . .	35
4.3.2	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	35
4.3.3	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	36
4.3.4	Röntgendiffraktometrie . . . . .	36
4.3.5	Röntgenstrahlmikroanalyse . . . . .	36
4.3.6	Profilometrie . . . . .	37

4.3.7	Dichte- und Porositätsbestimmung . . . . .	37
4.3.8	Drei-Punkt-Biegefestigkeit . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>39</b>
5.1	LSD- Verfahren . . . . .	39
5.1.1	Charakterisierung der Dispersionen . . . . .	39
5.1.1.1	Fumed Silica- Dispersion . . . . .	39
5.1.1.2	SiO <sub>2</sub> - Dispersion . . . . .	43
5.1.1.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Dispersion . . . . .	47
5.1.1.4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> - Dispersion . . . . .	51
5.1.2	Lasersintern . . . . .	54
5.1.2.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - System . . . . .	54
5.1.2.2	SiO <sub>2</sub> - System . . . . .	59
5.1.2.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> - System . . . . .	63
5.1.3	Prototypen und ihre Eigenschaften . . . . .	80
5.1.4	Prozessoptimierungen . . . . .	84
5.1.4.1	Schichtauftrag . . . . .	84
5.1.4.2	Trocknung . . . . .	85
5.1.4.3	Automatisierung . . . . .	85
5.1.4.4	Temperaturregelung . . . . .	88
5.2	LSS- Verfahren . . . . .	90
5.2.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - System . . . . .	90
5.2.2	SiO <sub>2</sub> - System . . . . .	92
5.2.2.1	Laserparameterstudien . . . . .	96
5.2.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> - System . . . . .	101
5.2.3.1	Mikrostruktur und Phasen . . . . .	104
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>124</b>

# 1 Zusammenfassung

Im Rahmen mehrerer Industriekooperationen wurden an der TU Clausthal Machbarkeitsstudien zum direkten lasergestützten Rapid Prototyping im binären Materialsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  durchgeführt. Direktes Rapid Prototyping bedeutet in diesem Zusammenhang die Generierung eines stabilen Bauteils ohne Zwischenformen, wobei unter stabil ein gewisser Sinterzustand verstanden wird. Da keramische Materialien erst bei sehr hohen Temperaturen sintern, müssen die notwendigen thermischen Energien während des Rapid Prototyping Prozesses lokal bereitgestellt werden. Dieses Kriterium kann im Allgemeinen nur von Lasern erfüllt werden. Im Speziellen eignen sich hierfür  $\text{CO}_2$ -Laser, deren Strahlung besonders gut von Keramiken absorbiert und in Wärme transformiert wird.

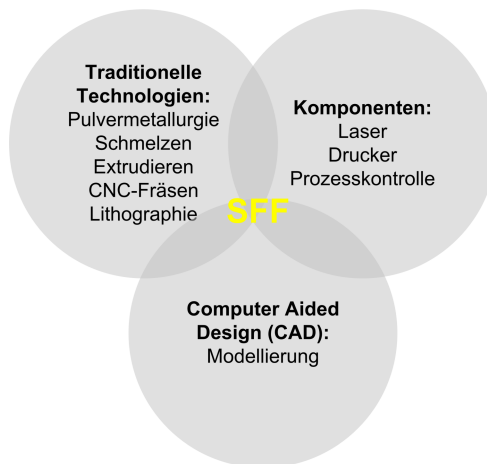
In einem additiven, lagenweise Schlickerdeposition (LSD), und einem subtraktiven, Lasersintern vorstrukturierter Oberflächen (LSS), Rapid Prototyping Verfahren konnten Bauteile unter gezielter Variation der Laser- und Materialparameter hergestellt werden. Der wesentliche Unterschied beider Verfahren besteht darin, dass die Geometrie des Bauteils im LSD-Verfahren über den Lasersinterprozess und im LSS-Verfahren über den Fräsprozess definiert wird. Daher werden an das Lasersystem je nach Verfahren unterschiedliche Anforderungen gestellt. Während im LSD-Verfahren zur exakten Darstellung der Geometrie nur ein fokussierter Laserstrahl Verwendung finden kann, ermöglicht das LSS-Verfahren ein großflächiges Belichten der vorgefrästen Außenkontur mit einem aufgeweiteten oder unveränderten Rohstrahl. Darüberhinaus wurden durch Variation der Scangeschwindigkeit und des Spurabstandes verschiedene Belichtungsstrategien entwickelt, die ebenfalls in der Art und Weise der Definition der Bauteilgeometrie begründet liegen.

In den hier vorgestellten Rapid Prototyping Verfahren konnten Bauteile nur im Beisein einer flüssigen Phase erstellt werden. Nur durch Festphasensinte-

runge geprägte Materialien sintern primär über Diffusionsvorgänge, so dass hier in den kurzen Wechselwirkungszeiten keine ausreichende Verdichtung erreicht werden konnte. Im Beisein einer Flüssigphasensinterung entstehen in kurzer Zeit gradierte Phasen- und Gefügetransformationen, die im direkten Zusammenhang mit der Laserbehandlung und den dabei auftretenden physikalischen Effekten stehen.

## 2 Einleitung

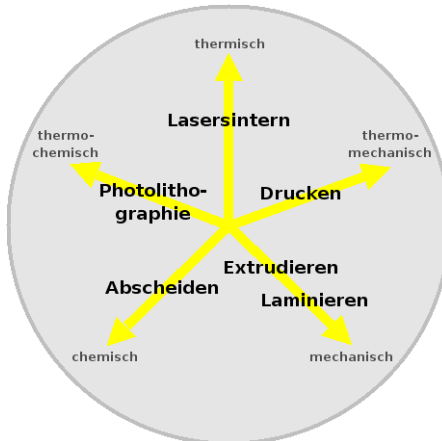
Die Globalisierung der Märkte und der damit steigende Wettbewerbsdruck zwingt viele Unternehmen Produkte in immer kürzeren Zeiten zu entwickeln. Hierbei zeigt sich immer mehr, dass eine traditionelle Fertigung geometrisch komplexer Produkte mit geringen Stückzahlen technisch und ökonomisch limitiert ist. Somit wurden neue Technologien zur Verringerung der Entwicklungszeiten und zur Steigerung der Produktkomplexität vorangetrieben. Sie implizieren merkmals- sowie fertigungsorientiertes Design, Simulation, rechnergestütztes Prototyping und virtuelles sowie physisches Prototyping. Sie werden als Rapid Prototyping (RP) Verfahren bezeichnet [Wei97].



**Abbildung 2.1:** SFF-bildende Technologien nach [Wei97]

Ausgehend von dem 1986 von C. W. Hull patentierten Rapid Prototyping Verfahren zur Herstellung von polymeren Bauteilen durch Stereolithogra-

phie [Hul86], wurden eine Vielzahl von weiteren Verfahren der freien Formgebung<sup>1</sup> entwickelt. Die wesentlichsten Merkmale solcher SFF- Verfahren sind in der sukzessiven Generierung des Bauteils aus einem dreidimensionalen, elektronischen CAD- Modell, welches rechnergestützt, computertomographisch oder mittels Laserscan erstellt wird, und in der Kombination von traditionellen Technologien<sup>2</sup> mit neuartigen Hardwarelösungen sowie Modellierungswerkzeugen zu sehen, **Abbildung 2.1**. Hieraus haben sich Strategien der freien Formgebung keramischer Produkte, **Abbildung 2.2** entwickelt, die sich nach [Tay03] auf eine punktuelle, lineare oder flächige Addition von Material ohne dem Vorhandensein begrenzender Flächen, maximal einem Unterbau, reduzieren lassen. Neben dieser Einteilung werden die Verfahren auch häufig bezüglich des Zustandes des eingesetzten Materials (Fluid, Pulver, Festkörper) klassifiziert [Kru91, Maj03, Sta05].



**Abbildung 2.2:** Strategien der freien Formgebung keramischer Produkte nach [Wei97]

<sup>1</sup>Engl. Solid Freeform Fabrication, SFF

<sup>2</sup>siehe hierzu auch DIN 8580

Keramische Bauteile können aber nicht nur durch Addition von Material sondern auch durch Subtraktion prototypisch generiert werden [Pha98, Kru91]. Diese Material abtragenden Verfahren weisen eine hohe Präzision auf, sind jedoch in ihren geometrischen Möglichkeiten aufgrund der subtraktiven Vorgehensweise hinsichtlich der Fertigung von Hinterschneidungen oder ähnlichem begrenzt [Ass03]. Daher existieren auch Verfahren, in denen Material zufügende und abtragende Strategien vereint sind [Mer94, Kao99, Co09(2)], wobei der Materialabtrag entweder mit Hilfe von elektromagnetischen (z.B. Laser) und/oder mechanischen Werkzeugen (z.B. Fräser) realisiert wird [Wei97, Sac97]. Neben der primären Aufgabe des Materialabtrags werden Laser aber auch zur Oberflächenmodifizierung subtraktiv hergestellter Bauteile verwendet [Now01].

Während subtraktive Fertigungsverfahren von keramischen Bauteilen wie zum Beispiel von Dentalrestorationen technisch ausgereift sind [Ker05], werden derzeit noch große Anstrengungen unternommen das Rapid Prototyping von reinen keramischen Systemen zu realisieren. Die Problematik in der prototypischen Generierung keramischer Bauteile liegt im wesentlichen in den langsam ablaufenden Sintermechanismen und hohen Sintertemperaturen begründet [Sch68, Sub95]. Daher werden meist Zweitphasen als Binder eingesetzt, wobei die keramischen Partikel entweder durch Aushärten oder Schmelzen der Zweitphase gebunden werden [Gri94, Gri96(1), Gri96(2), Gri96(3), Gri96(4), Ber04, Klo97, Sub95, Lee98]. Die Binderphase führt dazu, dass das Bauteil zur Erzielung einer angemessenen spezifischen Dichte und Festigkeit thermisch nachbehandelt werden muss. Sollen stattdessen reine keramische Systeme, also Systeme ohne Binderphase, zur prototypischen Herstellung dienen, so wird ein lokaler Energieeintrag erforderlich. Aufgrund ihrer elektromagnetischen Eigenschaften eignen sich hierfür vor allem Laser [Ste03], deren Strahlleistung, beispielsweise von einem CO<sub>2</sub>- Laser, bei Interaktion mit Keramiken nahezu vollständig für Sinterprozesse genutzt werden kann [Bar63, Tou72, Lan90, Tol00].

Anknüpfend an diesen Überlegungen definiert sich das Ziel dieser Arbeit,

über die Strategie des direkten selektiven Lasersinterns reiner keramischer Systeme prototypisch Bauteile zu generieren. Dabei werden zum einen ein additives, das Verfahren der lagenweisen Schlickerdeposition<sup>3</sup> [Gah06(1), Gue03], und zum anderen ein subtraktives Rapid Prototyping Verfahren, das Verfahren des Lasersinterns vorstrukturierter Oberflächen<sup>4</sup> [Gah06(2)], vorgestellt. Die Studien werden sich auf das binäre System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$  beschränken, da der Fokus auf der Generierung dentaler Modelle liegt und auf diesem Materialsystem viele dentale Werkstoffe basieren [Hil95].

---

<sup>3</sup> Engl. Layer-wise Slurry Deposition, LSD

<sup>4</sup> Engl. 3D- Laser Surface Sintering, 3D-LSS



### 3 Stand der Technik

Rapid Prototyping Verfahren, in denen elektromagnetische Wellen eingesetzt werden, haben sich mittlerweile ausgehend von den Polymeren in allen weiteren Materialarten etabliert. Zur Herstellung keramischer Prototypen mit Hilfe von elektromagnetischer Strahlung wird zwischen direkte und indirekte Verfahren differenziert [Tay03, Lev03]. Entsteht ein Bauteil auf indirektem Weg, so wird eine Negativform<sup>1</sup> direkt hergestellt und dann, beispielsweise in einem Spritzgussverfahren [Kni03(1), Kni03(2), Ris01], zur Fertigung des keramischen Produktes verwendet. Die direkten Verfahren hingegen, hierzu zählen die Stereolithographie (SL) und das Selektive Lasersintern (SLS), führen in einem Schritt durch Nutzen von niedrigschmelzenden Fremdphasen zu stabilen Präkursoren, in welchen die keramischen Partikel ungesintert (grün) gebunden vorliegen. Durch weitere Nachbehandlungsschritte werden dichte keramische Bauteile erhalten. Die verwendeten Pulver bestehen aus einer polymeren oder metallischen Binderphase und einer keramischen Phase [Sub95, Gri96(1), Hal00, Tay03, Sta04, Bou92], **Abbildung 3.1**. Diese zusätzlichen Phasen werden eingesetzt, weil die langsam ablaufenden, durch Diffusion geprägten Sintermechanismen von keramischen Materialien allein nicht genügen, um dichte Bauteile während den kurzen Wechselwirkungszeiten zwischen Material und elektromagnetischer Welle zu generieren.



**Abbildung 3.1:** Mögliche Materialsysteme im SLS

---

<sup>1</sup> stellt ein negatives Abbild des Bauteils dar, meist aus Polymer

Die Interaktion zwischen Binderphase und Strahlung oder keramischer Phase und Strahlung stellt den entscheidenden Initialprozess bei der Fertigung dar und wird im Folgenden genauer behandelt.

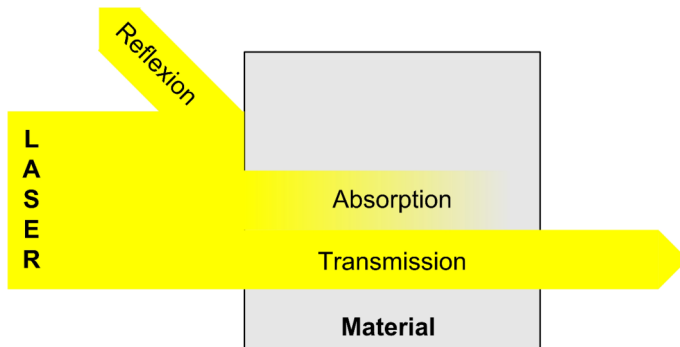
### 3.1 Interaktion von Photonen und Materie

Die physikalischen Mechanismen, die während der Interaktion zwischen Photonen und Materie ablaufen, werden von der Wellenlänge  $\lambda$  sowie der Polarisation der Strahlung [Eng05] und den Materialeigenschaften bestimmt. Die Energie kann dabei von den Photonen an die Materie übertragen werden, wobei die Energieübertragung durch geladene, leichte Teilchen, den Elektronen, geschieht. Dieses Phänomen, bezeichnet als Absorption, tritt meist nicht allein auf, d.h. nur ein bestimmter Teil der Photonenenergie

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (3.1)$$

wird absorbiert, wobei  $h$ ,  $\nu$ ,  $c$  und  $\lambda$  das Planck'sche Wirkungsquantum, die Frequenz, die Lichtgeschwindigkeit und die Wellenlänge sind. Neben der Absorption, die primär von der Wellenlänge der elektromagnetischen Welle aber auch vom Bestrahlungswinkel und der Polarisation beeinflusst wird, findet zu einem gewissen Teil auch Reflektion der Strahlung statt. Die Reflektion wird primär durch den Wellencharakter der Strahlung bestimmt und vollzieht sich an der Grenzfläche zwischen Materie und Umgebung. Ein drittes Phänomen, die Transmission, das tritt dann auf, wenn Photonen und Elektronen nicht interagieren. Eine Bilanzierung über den vollständigen Wechselwirkungsbereich schafft den in **Gleichung 3.2** definierten Gesamtzusammenhang zwischen Reflektion, Absorption und Transmission, **Abbildung 3.2**.

$$A + R + T = 1 \quad (3.2)$$



**Abbildung 3.2:** Strahlungsbilanz

Die absorbierte Energie wird durch Umverteilung der Teilchen und ihrer Energie über das gesamte Wärmebad des Festkörpers gleichverteilt. Dabei wird die Bewegung der angeregten Teilchen mittels elastischer Stöße und ihre Energie mittels inelastischer Stöße der Teilchen miteinander oder mit dem Festkörper-Gitter übertragen [Rub96]. Die auf diese Weise absorbierte Energie ist makroskopisch durch eine Erhöhung der Temperatur messbar [Her93].

Die Absorption und damit die Eindringtiefe  $z_{\max}$  der Strahlung wird von ihrer Wellenlänge bestimmt, denn das Absorptionsvermögen von Materie ist wellenlängenabhängig. Die Intensität  $I_0$  der Lichtwelle sinkt daher in absorbierenden Medien auf dem Weg ins Innere exponentiell mit dem Absorptionskoeffizienten  $\beta$  (Lambert-Beer'sche Gesetz),

$$I(z) = A \cdot I_0 \cdot e^{-\beta \cdot z} \quad (3.3)$$

mit  $A$  dem Absorptionsgrad. Der Absorptionskoeffizient wird unter anderem von dem wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex [Eng05] definiert und zeigt damit ebenfalls Dispersion [Rub96]. Die optische Eindringtiefe der Strahlung lässt sich gemäß **Gleichung 3.3** aus dem Kehrwert

des Absorptionskoeffizienten bilden.

Strahlungsspektren, wie sie beispielsweise von Breitbandstrahlern und Graphitheizelementen erzeugt werden, eignen sich nicht zur lokalen Erzielung hoher Temperaturen. Eine Adaption der Wellenlänge an das Material führt hingegen zu hohen Absorptionsgraden. Daher werden häufig Laser zur Modifikation von Materialien verwendet. Unter dem Begriff Laser<sup>2</sup> wird die induzierte und stimulierte Erzeugung, Verstärkung und Aussendung von sowohl zeitlich (Monochromasie, Einfarbigkeit) als auch örtlich kohärenter Strahlung verstanden. Hohe Leistungsflussdichten ( $10^5 - 10^8 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ) werden durch das Fokussieren der Strahlung erreicht, wobei die Phasen in einem hohen Maß korrelieren müssen. Die maximale Fokussierbarkeit wird lediglich von Beugungseffekten limitiert, so dass die Strahlung sehr stark gebündelt werden kann.

In Anlehnung an [Kru01] können die Absorptionsgrade nach der Materialart sowie der verwendeten Laserwellenlänge differenziert werden, **Tabelle 3.1**.

**Tabelle 3.1:** Absorptionsgrade

Materialart	Nd:YAG 1,06 $\mu\text{m}$	CO <sub>2</sub> 10,64 $\mu\text{m}$
<i>Metalle</i>	50 - 80 %	25 - 60 %
<i>Keramiken</i>		
Carbide	ca. 80 %	50 - 70 %
Oxide	0 - 10 %	75 - 95 %
<i>Polymere</i>	5 - 10 %	75 - 95 %

Oxidkeramiken und Polymere absorbieren CO<sub>2</sub>- Laserstrahlung viel stärker als Metalle, Hartmetalle und Carbidkeramiken, in denen mit Nd:YAG- Laserstrahlung höhere Absorptionsgrade erzielt werden.

<sup>2</sup>Engl. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

## 3.2 Lasergestütztes Rapid Prototyping

In [Kru05] wird ein interessanter Ansatz zur Klassifizierung lasergestützter Rapid Prototyping Verfahren gegeben. Kruth ordnet die Verfahren nach den im Laserprozess ablaufenden Bindungsmechanismus und differenziert somit in über

- Festphasen gesinterte,
- Flüssigphasen gesinterte,
- chemische Reaktionen gebundene und
- über Schmelzen generierte

Bauteile. Die vornehmlich in Keramiken stattfindende Festphasensinterung ist hauptsächlich diffusionsgesteuert und damit zeitintensiv [Sub95]. Daher ist ein lasergestütztes Rapid Prototyping von Keramiken, die ausschließlich über Festphasensinterung verdichten, bisher nicht realisiert worden. In [Kru05] wird weiterhin davon berichtet, dass die Diffusionsraten keramischer Materialien nur durch ein extremes Vorheizen (900 °C) derart erhöht werden können, dass eine prototypische Generierung keramischer Bauteile möglich wird. Eine Ausbildung von Sinterhälsen und damit ein Versintern der Primärpartikel in einem lasergestützten, effizienten Sinterverfahren konnte bisher nur im Beisein einer flüssigen Phase erzielt werden. Aus diesen Gründen wird in [Sub95] anstatt dem selektiven Lasersintern von selektiven Flüssigphasen Lasersintern gesprochen, so dass sich die im folgenden erläuterten Strategien zur prototypischen Generierung keramischer Bauteile ableiten.

### 3.2.1 Keramiken mit polymeren Phasen

Die relativ niedrigen Schmelz- oder Polymerisationstemperaturen polymerer Materialsysteme und die Vielfältigkeit der Polymerstrukturen führten dazu,

dass auf solche Materialien basierende Rapid Prototyping Verfahren den derzeit höchsten Entwicklungsstand erreicht haben [Sub95]. Aufgrund der erwähnten Sinterkinetik keramischer Materialien wurden Keramik- Polymer-Komposite entwickelt, um zu prototypisch generierten keramischen Bauteilen zu gelangen. Die dabei eingesetzten polymeren Systeme werden in folgende zwei Gruppen eingeteilt.

- I) flüssige reaktive Polymere bzw. Photopolymere für die Stereolithographie<sup>3</sup> [Gri94, Gri96(1), Jia99, Tay03, Sun02(2), Sta04]
- II) pulverförmige nicht- reaktive Polymere für das Selektive Lasersintern [Sub95, Sta04]

### **Photopolymerisation**

Die höchste Auflösung für die Herstellung polymerbasierender keramischer Grünkörper wird durch Stereolithographie erreicht [Gri96(1), Heu03]. Der Füllgrad an keramischen Partikeln der Keramik- Polymer- Komposite liegt typischerweise zwischen 40 und 65 Vol. % [Tay03, Gri96(4), Pro03, Hal00, Sun02(2)]. Zur Verringerung von Streueffekten ist die durchschnittliche Partikelgröße des Füllstoffes größer oder kleiner als die Wellenlänge der Strahlung zu wählen. Daneben wirkt sich eine breite Partikelgrößenverteilung negativ durch verstärkte Streuung aus. Von entscheidender Bedeutung ist dies vor allem bei der Fertigung kleiner Bauteile durch Mikro-Stereolithographie, in der eine gute laterale Auflösung und Polymerisationstiefe gefordert wird. Bei der lokalen Bestrahlung absorbieren nicht nur die Photoinitiatoren sondern auch die keramischen Partikel einen Teil der Strahlung, so dass die Verluste durch relativ hohe Intensitäten kompensiert werden müssen. Die keramischen Partikel sintern während der Photopolymerisation nicht. Sie werden durch Verfestigen der flüssigen Basispolymere miteinander verklebt.

---

<sup>3</sup>gleichbedeutend mit (Mehrlagen-)Photopolymerisation

Bei der Photopolymerisation beginnt die Polymerisation durch lichtensitive Katalysatoren (Photoinitiatoren). Diese Photoinitiatoren lösen die Polymerisationsreaktionen entweder durch Radikale oder Kationen [Ber04] aus und bewirken Unterschiede hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit, der Dunkelpolymerisation, dem Schwindungsverhalten, der Festigkeit etc.[Esc01].

In der radikalischen Polymerisation enthalten die unter Licht aushärtenden Acrylsysteme 0,1 bis 5,0 Gew.-% [Tay03, Hal00] lichtempfindliche Bestandteile, wie beispielsweise Bis-Acylphosphinoxid (BAPO) oder Benzoinethylether (BEE) [Sta04, Sun02(2), Hal00], die sich unter Bestrahlung mit UV- Licht spalten und einfache, freie Radikale bilden. Die zur Initiierung der Bildung freier Radikale notwendige kritische Mindestenergie liegt bei etwa  $1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  [Ber04]. Das Initiatorradikal reagiert mit der Kohlenstoffdoppelbindung des Monomers und es entstehen reaktive Polymerketten, die solange mit dem Monomer weiterreagieren, bis zwei reaktive Polymerketten aufeinandertreffen [Sun02(2)]. Sobald die Belichtung abgeschlossen ist, findet keine weitere Polymerisation mehr statt. Die freien Radikale reagieren sofort mit Sauerstoff und werden inaktiv. Zur Verbesserung des Absorptionsverhaltens und damit zur Reduzierung der Streuung wird ein UV-Absorber (0 - 3 Gew.-%) eingesetzt, dessen Absorptionskoeffizient den der lichtempfindlichen Bestandteile um etwa den Faktor Tausend übersteigt [Tay03, Sun02(2)].

In der kationischen Polymerisation wird durch ein Initiator-kation, beispielsweise ein Proton, eine Epoxidgruppe ionisiert, so dass diese mit der Epoxidgruppe eines anderen Monomers oder einer Molekülkette reagiert. Dabei öffnet sich der Ring der Epoxidgruppe und Verkettungen beginnen. Da diese Reaktion im Vergleich zu der radikalischen Polymerisation sehr langsam abläuft, weisen die Epoxidsysteme einen Acrylatanteil von bis zu 15 Gew.-% auf [Esc01].

(In [Xie01] wird von einem mit nanoskaligen Kohlenstoffröhrchen vernetzten Photopolymer zur Verbesserung der Eigenschaften elektromechanischer Mikrosysteme berichtet. )

### Selektives Lasersintern

Im Selektiven Lasersintern von Keramik- Polymer- Kompositen werden die organischen Binderphasen, wie Polymethylacrylat (PMMA), Elastomere, Polyamide oder Polystyrole [Sub95, Sta04], durch Flüssigphasensinterung verfestigt und führen zu binderhaltigen keramischen Grünkörpern. Neben organischen Bindern werden in einigen Fällen auch inorganische wie Ammoniumdihydrogenphosphat (ADHP) oder Bortrioxid eingesetzt [Sub95, Lee98, Lee01]. Meist kommen CO<sub>2</sub>- Laser zum Einsatz, wobei die verwendete Strahlungsenergie gerade so hoch sein muss, dass die flüssige Phase eine niedrige Viskosität zur Optimierung des Benetzungsverhaltens einnimmt. Daneben darf keine Verdampfung stattfinden, um hohe Festigkeiten des keramischen Grünkörpers zu garantieren. Die verwendeten Pulver weisen kleine Partikelgrößen auf, um möglichst glatte Oberflächen zu generieren. Zusätzlich werden zur Erhöhung der Grün- und damit auch der Sinterdichte breite Partikelgrößenverteilungen gewählt [Sub95].

Nach der Photopolymerisation oder dem Selektiven Lasersintern wird der keramische Grünkörper vor dem Sintern über eine relativ lange Zeit, beispielsweise 12 h [Sub95], thermisch entbindert oder pyrolysiert, wodurch ein empfindlicher, poröser Grünkörper entsteht [Hin98]. Die hohe Porosität führt im anschließenden Sinterschritt zu einer starken linearen Schwindung ( $> 10\%$ ) [Ber04]. Zur Minimierung der Schwindung werden die Grünkörper entweder mit niedrigschmelzenden Metallen nach dem Entbindern, das jedoch die Einsatztemperaturen der Bauteile verringert [Sti99], oder mit keramischen Suspensionen vor dem Entbindern [Sub95] infiltriert. Werden bei der thermischen Nachbehandlung der infiltrierten Bauteile reaktionsgebundene Keramiken durch eine Oxidation der metallischen Phase generiert, so folgen nicht vollständig dichte Gefüge [Suv99].



### 3.2.2 Keramiken mit metallischen Phasen

Im Vergleich zum SLS von Keramik- Polymer- Kompositen gestaltet sich das von Keramik- Metall- Kompositen deutlich komplizierter, da die atmosphärischen Bedingungen chemische Reaktionen, wie zum Beispiel Oxidation, sowie die Schmelzbedingungen beeinflussen. Somit können keramische Partikel entweder durch Benetzung und Abkühlung einer metallischen Schmelze und/oder durch reaktives Sintern der metallischen Phase gebunden werden, wobei die Oxidation des Metalls zeitintensiv ist und sich während der kurzen Wechselwirkungszeiten mit der Laserstrahlung nur partiell vollzieht [Sub95]. Oxidische Verunreinigungen der metallischen Partikel bewirken eine Abnahme der Benetzung zwischen Metallschmelze und Metallpartikel [Das03], was aber beim SLS von Keramik- Polymer- Kompositen nicht zu vermeiden ist.

Werden keine chemischen Reaktionen zwischen dem Metall und der in der Atmosphäre vorliegenden Elemente gewünscht, muss das Lasersintern unter reduzierender oder inerte Atmosphäre (z.B. Wasserstoff, Stickstoff, Argon) stattfinden. Die reduzierende Atmosphäre verhindert ein Oxidieren des Metalls bei den hohen Prozesstemperaturen, reduziert die Passivierungsschichten und führt zu einem verbesserten Benetzungsverhalten. Des weiteren wirkt sich der Atmosphärendruck auf die Schmelz- und Verdampfungstemperatur des Metalls stark aus. Ein hoher Unterdruck führt bei allen Metallen mit Ausnahme des Titans dazu, dass die Verdampfungs- unter die Schmelztemperatur sinkt, so dass der Prozessdruck in etwa zwischen  $10 \cdot 10^{-2}$  und  $130 \cdot 10^{-2}$  mbar liegen sollte [Das03]. Nur so kann eine Prozesstemperatur um einige 100 K über der Schmelztemperatur und damit eine niedrige Viskosität der Schmelzphase realisiert werden.

Findet dagegen das Lasersintern unter oxidierender Atmosphäre statt, so führt die Oxidation der metallischen Phase zu einer Abnahme der Benetzung, so dass nach [Sub95] bei zunehmender Konzentration der metallischen Phase keine signifikante Steigerung der Dichte durch Flüssigpha-

sensinterung nachgewiesen werden kann. Daneben hängt das Benetzungsverhalten auch von der Partikelgröße der metallischen Phase ab. Kleine Partikel schmelzen eher und verbessern damit die Benetzung der keramischen Partikel. Im Fall von Keramik- Metall- Kompositen wird, im Gegensatz zum SLS von reinen Metallen [Kru01, Sta04], oft Aluminium als niedrigschmelzende Phase verwendet [Tay03], die erst in einem thermischen Nachbehandlungsschritt vollständig oxidiert wird [Sub95]. Die Festigkeit dieser Bauteile hängt dabei nicht primär von der Nachbehandlung, sondern vom Lasersinterprozess oder vielmehr von der eingesetzten Laserenergie, ab.

Die relativ niedrigen Gehalte der metallischen Phase im Komposit ( $< 30$  Gew.-%) und die allgemein niedrigeren Schmelztemperaturen der Metalle bewirken, dass die Laserstrahlung nicht auf die Binderphase sondern auf die Keramik abgestimmt wird. Daraus folgt, dass sich besonders die Strahlung eines  $\text{CO}_2$ - Lasers eignet, **Tabelle 3.1**. In [Sub95] wird dies an einem Aluminiumoxid- Aluminium- Komposit anhand von Reflektivitätsmessungen bestätigt.

### 3.2.3 Reine keramische Systeme

Ein direktes lasergestütztes Rapid Prototyping monolithischer Keramiken konnte bis heute nicht realisiert werden. In [Goe00, Kra02] wird berichtet, wie komplexe dreidimensionale Bauteile aus Porzellan mit Hilfe lagenweiser Schlickerdeposition lasergestützt hergestellt werden können. Und auch in [Pet99] wird gezeigt, wie komplexe Porzellanmuster über das Selektive Lasersintern hergestellt werden können. Porzellan sintert über flüssige Phasen bei relativ niedrigen Temperaturen vor allem wegen des hohen Feldspatanteils, der zu einem frühen Auflösen des Quarzes und der Tonminerale führt. Als eine Folge kann Mullit in Form von Bündeln auskristallisieren und zur Stabilisierung der Bauteile beitragen. Die positiven Ergebnisse in diesen silikatischen Systemen sind überwiegend auf die beschleunigten Sintervorgänge durch das Ausbilden einer flüssigen Phase zurückzuführen. Daher

ist zu vermuten, dass über Festphasen sinternde monolithische Keramiken wie Aluminiumoxid nicht ohne dem Beisein einer flüssigen Phase in einem direkten lasergestützten Rapid Prototyping Verfahren verarbeitbar sind.



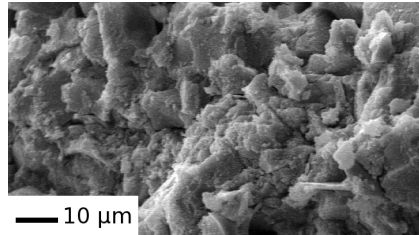
## 4 Experimentelles

### 4.1 Layer-wise Slurry Deposition (LSD)

Eine lasergestützte, direkte prototypische Generierung von Keramiken ohne Binderphasen über ein additives, freies Formgebungsverfahren wie dem selektiven Lasersintern gestaltet sich schwierig, weil keramische Materialien über langsam ablaufende Mechanismen sintern. Nach [Sub95] sind die im selektiven Lasersintern erzielten Sinterdichten eine Funktion der Gründichte. Auch Tolochko konnte deutlich bessere Sinterergebnisse durch eine Erhöhung der Partikeldichte erzielen [Tol04]. Daher wird auch im LSD-Verfahren eine Erhöhung der Packungsdichte der Partikel und zwar über eine Naßroute favorisiert. Des weiteren werden durch die Verschlickerung der Pulver vorhandene Agglomerate zerstört. Und in Kombination mit einer multimodalen Partikelgrößenverteilung ist eine weitere Erhöhung der Gründichte realisierbar [Cum87, Ger89].

In Anlehnung an das Foliengießen werden dünne Schichten mit einer Hohlraker auf einem Substrat abgeschieden und im Vergleich zu anderen Formgebungsprozessen sehr hohe Gründichten erzielt [Mis00].

Während der Trocknung der Dispersionen entstehen Flüssigkeitsbrücken beziehungsweise Kapillarbrücken, aus welchen die dominierende interpartikuläre Kraft während des Trocknungsprozesses resultiert [Hof03]. Deshalb entstehen sehr kompakte Grünkörper, siehe **Abbildung 4.1**, so dass viele Berührungspunkte der Partikel vorliegen und der im Sintern stattfindende Stofftransport begünstigt wird. Die erhöhte Packungsdichte der Partikel verbessert auch den Bauteilentstehungsprozess, da die höhere Grünfestigkeit des Schichtsystems eine stabilisierende Wirkung auf das eingebettete Bauteil hat.



**Abbildung 4.1:** Packung der Partikel in einer LSD- Schicht,  $\text{SiO}_2$ - Dispersion (REM, Bruch)

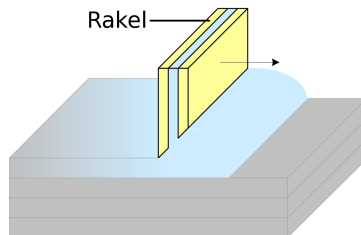
#### 4.1.1 Verfahrensbeschreibung

Das LSD- Verfahren zeichnet sich primär durch zwei Verfahrensschritte aus,

- I) dem Schichtauftrag und
- II) dem Lasersintern.

##### I Schichtauftrag

Die Dispersionen werden mit einer Hohlrakel (Spaltmaß: 0,6 mm) auf eine konvektiv beheizte, keramische Arbeitsplatte ( $10 \times 20 \text{ cm}^2$ ) aufgetragen und getrocknet, **Abbildung 4.2**.



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung des Laminierprozesses

Der Hohlraket wird von einem sechssachsigen Industrieroboter (Mitsubishi, RV-4NM) geführt und mit einer Schlauchdruckpumpe (ISMATEC, ecoline VC-360 Easy-Load®) oder einem Schneckenextruder (Netzsch, Mohnopumpe 3NDP08) mit Dispersion versorgt. Vorversuche haben gezeigt, dass ein gewisses Dispersionsdepot vor der Rakel die Schichtqualität verbessert. Daher fördert die Pumpe etwas mehr Dispersion, als für die jeweilige Schicht benötigt wird. Des weiteren wird je nach Stabilität der Dispersion bei der Förderung vom Reservoir zur Rakel mit der Schlauchdruckpumpe ein im Innendurchmesser 3,2 (hohe Dispersionsstabilität) oder 6,4 mm (niedrige Dispersionsstabilität) betragender Silikonschlauch eingesetzt. Zur Sicherstellung eines konstanten Volumenstromes ist mit einem kleinen Innendurchmesser im Vergleich zum großen die Drehzahl der Schlauchdruckpumpe zu erhöhen. Die Pulsationsfrequenz steigt und die Dispersion wird gleichmäßiger gefördert, was sich ebenfalls positiv auf die Qualität der Schicht auswirkt. Zudem kann der Roboter Pulse mit starken Amplituden (niedrige Drehzahl) nicht vollständig dämpfen. Es entstehen leichte Wellen in der Schicht.

Die Positioniergenauigkeit des Roboters limitiert die Schichtdicken auf minimal 80  $\mu\text{m}$ , so dass Schichten von 100  $\mu\text{m}$  reproduzierbar erzeugt werden. Um Trocknungsrisse zu vermeiden, werden die ersten Schichten mit Oberflächentemperaturen zwischen 70 und 80 °C getrocknet. Zur Minimierung des Temperaturgradienten in der abgeschiedenen Schicht wird zusätzlich zur Heizplatte ein Infrarot-Flächenstrahler (SHTS 1200 W, Elstein-Werk M. Steinmetz GmbH & Co. KG, Northeim), der die Schicht von oben bestrahlt, eingesetzt. Die Heizplattentemperatur wird sukzessive erhöht, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu gewährleisten.

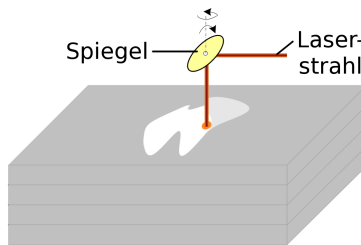
## **II Lasersintern**

Im LSD- Verfahren wird ein 200 W CO<sub>2</sub>- Laser<sup>1</sup> (ScX10, Rofin-Sinar Laser GmbH, Hamburg, Deutschland) verwendet, dessen Rohstrahl von einem

---

<sup>1</sup> $\lambda = 10,4 - 11,2 \mu\text{m}$

Scanner (varioScan 14, Scanlab AG, Puchheim, Deutschland) geführt und mit einem F- Theta- Objektiv (Brennweite: 360 mm) auf etwa 0,1 mm fokussiert wird. Um ein Ansintern an die Arbeitsplatte zu verhindern wird mit dem Lasersintern erst ab der fünften Schicht begonnen. Der Fokus wird je nach Bauteilhöhe nachgeführt und ermöglicht so konstante Bedingungen im Laserprozess.



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung des Laserprozesses

Mit Hilfe einer Software (SCAPS) wird ein dreidimensionales Volumenmodell (STL- Format) in die beim Schichtauftrag generierten Schichtdicken zerlegt und den so entstandenen zweidimensionalen Flächen Laserparameter zugewiesen. Hierzu zählen die Laserleistung  $P$  in W, die Scangeschwindigkeit  $v$  in  $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$  und der Abstand der Laserspuren  $h$  in  $\mu\text{m}$ . Die Software ermöglicht keine konstanten Scanvektorklängen, so dass an jede Geometrie die Parameter mit Hilfe von Laserparameterstudien anzupassen sind. Ein optimales Scannen erfordert eine Minimierung der Anzahl diskontinuierlicher Scanvektoren [Roc91]. Die zweidimensionale Fläche wird derart gesintert, dass zu Beginn die Außenkontur und im Anschluss daran die Innenkontur abgescant werden, **Abbildung 4.3**.

Die noch nach dem Lasersintern vorherrschenden hohen Oberflächentemperaturen bewirken bei sofortigem Auftrag der nächsten Schicht ein direktes Verdampfen des Lösungsmittels. Die Partikel agglomerieren und bilden keine gleichmäßige Schicht. Um dies zu vermeiden, wird nach dem Lasersintern



die Oberfläche einige Sekunden lang mit einem Luftstrom gekühlt.

### 4.1.2 Materialien

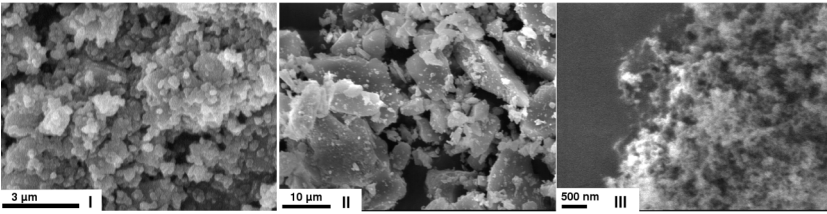
Im LSD- Verfahren wurden neben einem  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des Typs Nabalox NO625-31 der Firma Nabaltec und einem gemahlenen amorphen  $\text{SiO}_2$  des Typs MKC 40 von Mitsubishi auch Mischungen der beiden Pulver verarbeitet. Zusätzlich wurde zur Stabilisierung der  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Dispersionen und zur Verbesserung der Grünfestigkeit eine hochdisperse Kieselsäure des Typs fumed silica<sup>®</sup> (N20)<sup>2</sup> der Wacker Chemie AG genutzt. Des weiteren verbessert das fumed silica den Lasersinterprozess, da dieses bereits bei 200 K früher beginnt zu sintern als das MKC 40 [Eng05].

**Tabelle 4.1:** Kenndaten der Ausgangspulver

Eigenschaft		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	fumed silica
Reinheit	%	99,9	99,9	> 99,8
Sinterdichte	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	3,90	2,20	2,20
BET	$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	3,0 - 6,0	1,3 - 1,7	170,0 - 230,0
$d_5$	$\mu\text{m}$	0,35	1,44	k.A.
$d_{50}$	$\mu\text{m}$	1,74	11,10	k.A.
$d_{99}$	$\mu\text{m}$	7,00	39,50	0,30

Die Eigenschaften der Ausgangspulver sind in **Tabelle 4.1** zu finden. Die **Abbildung 4.4** gibt die mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommene Pulvermorphologie wieder.

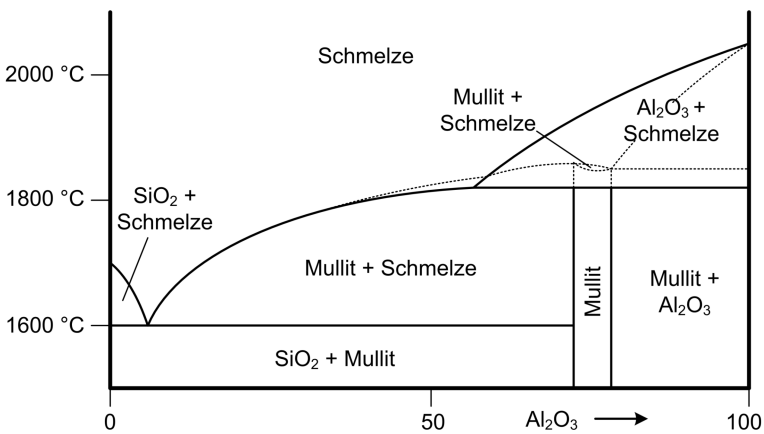
<sup>2</sup>im Folgenden als fumed silica bezeichnet



**Abbildung 4.4:** Ausgangspulver,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I),  $\text{SiO}_2$  (II), fumed silica (III) (REM)

### 4.1.3 Dispersionen

Die Mischungsvarianten des binären Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  wurden anhand des Phasendiagramms **Abbildung 4.5** ausgewählt und zu Dispersionen verarbeitet. Sie sind in **Tabelle 4.2** aufgelistet.



**Abbildung 4.5:** Phasendiagramm des binären Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$

Als Dispergiermittel für die Dispersionen wurde destilliertes Wasser verwendet. Neben dem Kriterium eines hohen Feststoffgehaltes zur rissfreien Trocknung mussten die Dispersionen zur Vermeidung von Agglomeration und Sedimentation eine hohe Stabilität und für eine gute Förder- und Laminierbarkeit eine niedrige Viskosität aufweisen. Die Anforderungen an die Stabilität und die Fließeigenschaften wurden mit Zeta- Potential- und Viskositätsmessungen sichergestellt.

**Tabelle 4.2:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ - Kompositionen (Anteile in Gew.-%)

Variante	1	2	3	4	5	6	7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	100,0	91,7	88,2	75,3	68,7	50,0	46,2
$\text{SiO}_2$	0,0	8,3	11,8	24,7	31,3	50,0	53,8
Variante	8	9	10	11	12	13	14
$\text{Al}_2\text{O}_3$	40,0	31,6	25,5	23,9	20,0	15,5	0,0
$\text{SiO}_2$	60,0	68,4	74,5	76,1	80,0	84,5	100,0

Das  $\zeta$ -(Zeta-) Potential wird über die Bestimmung der elektrokinetischen Schallamplitude (ESA<sup>3</sup>) entwickelt. Spezifische Partikel- und Dispersioneigenschaften fließen zur Umrechnung des ESA- Signals in die Mobilität beziehungsweise das  $\zeta$ - Potential ein [Hac97, Hac98, Pai99]. Hierfür wird ein Gerät des Typs ESA-8000 der Firma MATEC Applied Science (Hopkinton, U.S.A.) genutzt.

Für die rheometrischen Untersuchungen kam ein Rotationsviskosimeter (VT 550, Gebrüder Haake GmbH), welches nach dem SEARLE- Prinzip arbeitet, zum Einsatz. Die Fließkurven wurden durch Variation der Schergeschwindigkeit (0 bis 150 bis 0  $\text{s}^{-1}$ ) über das Drehmoment des rotierenden Innenzylinders aufgenommen.

<sup>3</sup>Electrokinetic Sonic Analysis

Reine Aluminiumoxid- Dispersionen wurden elektrostatisch mit Dispergatoren wie Dolapix CE 64 von Zschimmer & Schwarz oder Zitronensäure (Fluka) stabilisiert. Mischungen aus Aluminium- und Siliciumdioxid oder reine Siliciumdioxid- Dispersionen konnten mit einer hochdispersen Kieselsäure (fumed silica) vorstabilisiert und durch eine Änderung des pH- Wertes optimiert werden. Hierzu wurde entweder 1 M HCl (Riedel-de Haën) oder 1 M KOH (Riedel-de Haën) zutitriert und das  $\zeta$ - Potential sowie die dynamische Viskosität ermittelt.

#### 4.1.4 Laserparameterstudien

##### Belichtungsstrategie

Für einen gleichmäßigen Energieeintrag ist entweder bei hohen Scangeschwindigkeiten die zu belichtende Fläche in äquidistante Scanvektoren zu zerlegen oder niedrige Scangeschwindigkeiten bei variablen Scanvektorenlängen zu wählen. Da die Scanner- Software einen gleichmäßigen Energieeintrag durch konstante Scanvektorenlängen nicht unterstützt, müssen angemessene Verweilzeiten beziehungsweise Bearbeitungszeiten zur ausreichenden Aktivierung von Sinterprozessen gegeben sein. Dies wird mit relativ niedrigen Scangeschwindigkeiten und einem Abstand der Laserspuren, der kleiner als der Durchmesser des Laserstrahls ist (Überlapp), realisiert. Die niedrigen Scangeschwindigkeiten bewirken eine nulldimensionale (punktuelle) Temperaturbehandlung unabhängig von der Geometrie. Hingegen führen hohe Scangeschwindigkeiten in Kombination mit sehr hohen Überlappungsgraden zu einer eindimensionalen (liniären) Temperaturbehandlung, so dass bei sich verändernden Scanvektorenlängen unterschiedliche Temperaturen induziert werden. Als Folge variiert die Sinterdichte im Bauteil.

Eine Generierung komplexer, dreidimensionaler Bauteile ist nur mit bestimmten Laserparameterkombinationen realisierbar. Daher wurden je nach

Material und Kenntnisstand verschiedene Laserparameterstudien durchgeführt, in denen rechteckige Flächen mit einer konstanten Scanvektorlänge (10 mm) unter Variation

- der Laserleistung  $P$ ,
- der Scangeschwindigkeit  $v$  und
- des Abstandes der Laserspuren  $h$

belichtet wurden. Diese Einflussgrößen wurden in Anlehnung an statistische Versuchsmethoden mit konstantem Stufenabstand variiert, **Tabelle 4.3**. Der Bereich der bereitgestellten Laserenergiedichte erstreckt sich dabei von 30 bis  $1280 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ . Vor Beginn der Studie wurden mehrere Lagen (4 bis 6) aufgetragen, um eine plane Basis zu erhalten und ein Versintern mit der Heizplatte zu vermeiden.

Generell wurden die Laserparameter zu Beginn in einer Orientierungsphase stark verändert und die Sinterergebnisse an zwei bis drei Lagen bezüglich ihrer makroskopischen Eigenschaften, welche Delaminations- und Risserscheinungen implizieren, subjektiv bewertet. Im Anschluss daran fand für besonders gut bewertete Laserparameter aus der Orientierungsphase eine detailliertere Studie statt. In dieser sogenannten Konkretisierungsphase wurden die Laserparameter weniger stark jedoch umfangreicher variiert und die gesinterten Quader bezüglich ihrer mikroskopischen Eigenschaften (Sintergradient, Porosität, Phasen) bewertet.

**Tabelle 4.3:** Allgemeine Versuchsmatrix der Orientierungsphase

Parameter		von	bis	Stufenabstand
Laserleistung	W	9	36	2
Scangeschwindigkeit	$\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	50	300	50
Spurabstand	$\mu\text{m}$	50	200	25

Die Versuchsmatrizen der Konkretisierungsphase unterscheiden sich je nach Materialsystem und werden in den folgenden Paragraphen vorgestellt.

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- System

Die im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- System analysierte, zusammengefasste Versuchsmatrix stellt **Tabelle 4.4** dar. Die entwickelten Laserparameterkombinationen sind unsystematisch umsortiert, um den Einfluss von Schichtinhomogenitäten auf die Laserergebnisse zu minimieren.

**Tabelle 4.4:** Mehrfaktorielle Versuchsmatrix im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- System

Nr.		1	2	3	4	5	6
Laserleistung	W	9	36	9	36	9	26
Scangeschwindigkeit	$\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	20	80	80	20	50	20
Spurabstand	$\mu\text{m}$	100	100	200	200	100	100
Nr.		7	8	9	10	11	12
Laserleistung	W	26	26	36	9	26	26
Scangeschwindigkeit	$\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	50	80	50	50	20	50
Spurabstand	$\mu\text{m}$	100	100	100	200	200	200
Nr.		13	14	15	16	17	18
Laserleistung	W	26	36	9	36	9	36
Scangeschwindigkeit	$\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	80	50	80	20	20	80
Spurabstand	$\mu\text{m}$	200	200	100	100	200	200

### SiO<sub>2</sub>- System

Das Lasersintern amorpher SiO<sub>2</sub>- Tiegel bestehend aus dem oben beschriebenen Materialsystem ist bereits in [Eng05] behandelt worden. Es wird erläutert, dass das System ab etwa 900 °C zu sintern beginnt. Dieses Verhalten wirkt sich positiv auf den Laserprozess aus. Die Ergebnisse der

Orientierungsphase führten zur Definition der in **Tabelle 4.5** definierten Versuchsmatrix der Konkretisierungsphase.

**Tabelle 4.5:** Mehrfaktorielle Versuchsmatrix im  $\text{SiO}_2$ - System

Nr.		1	2	3	4	5
Laserleistung	W	21	21	24	24	26
Scangeschwindigkeit	$\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	50	75	50	75	50
Spurabstand	$\mu\text{m}$	50	50	50	50	50
Nr.		6	7	8	9	10
Laserleistung	W	26	17	20	20	21
Scangeschwindigkeit	$\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	75	50	50	75	100
Spurabstand	$\mu\text{m}$	50	75	75	75	75

### $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - System

In der Orientierungsphase wichen die besonders guten Laserparameterkombinationen zum Teil stark voneinander ab. Aufgrund der Vielzahl an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - Mischungen und aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Versuchsmatrizen der Konkretisierungsphase hier nicht im einzelnen vorgestellt. Es sei an dieser Stelle auf die Diskussion der Ergebnisse verwiesen.

## 4.2 3D- Laser Surface Sintering (3D- LSS)

Die Komplexität eines lagenweisen, additiven freien Formgebungsprozesses führte zur Entwicklung des 3D- LSS- Verfahrens, welches besonders für Bauteile geeignet ist, die von ihrer Oberfläche (Außenkontur) wesentlich bestimmt werden und relativ dünne Wandstärken besitzen. Dies trifft beispielsweise für dentale Modelle (Zahnkäppchen) zu.

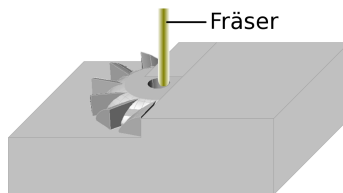
### 4.2.1 Verfahrensbeschreibung

Das Verfahren des Lasersinterns vorstrukturierter Oberflächen (3D- LSS) ist ein Rapid Prototyping Verfahren, in welchem das Bauteil in zwei Arbeitsschritten entsteht und zwar

- I) in der Definition einer Außenkontur und
- II) in der Definition einer Innenkontur.

Die Begriffe Innen- und Außenkontur sind losgelöst von der Geometrie des Bauteils anzusehen, weil die Bauteile auch invers gefertigt werden können. Bei einer inversen Generierung würde die eigentliche Außenkontur des Bauteils zur Innenkontur werden und umgekehrt.

#### I Definition der Außenkontur



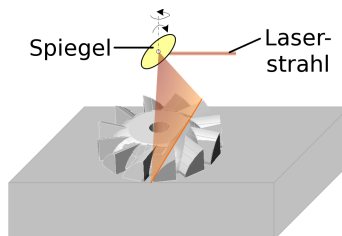
**Abbildung 4.6:** Subtraktive Formgebung der Außenkontur mit einem Fräser



Die Außenkontur wird mit einem subtraktiven Formgebungsprozess, d.h. durch Abtragen von Material, definiert beziehungsweise geformt, **Abbildung 4.6**. Überlicherweise wird hierfür eine Fräsmaschine (MDX-20, Roland DGA Corporation, Lake Forest, Kanada) eingesetzt.

## II Definition der Innenkontur

Nach dem Fräsprozess werden die Formen mit einem Laserstrahl behandelt, **Abbildung 4.7**. Hierzu kann entweder ein eindimensionales (lineares) Belichten mit einem kleinen Laserspot oder ein zweidimensionales (flächiges) Belichten mit einem großen Laserspot erfolgen. Beide Belichtungsstrategien besitzen ihre Vor- und Nachteile. Somit ist mit einem eindimensionalen Abscannen besser die lokale Sintertiefe beeinflussbar. Jedoch werden auch höhere thermische Spannungen induziert. Hingegen minimiert ein zweidimensionales Bestrahlen, d.h. ein Bestrahlen des kompletten Bauteils, die thermischen Spannungen; erhöht aber meist auch die Sintertiefen. Hinterscheidungen sind demnach nur im begrenzten Umfang beim lokalen Lasersintern durch Variation der Parameter realisierbar.



**Abbildung 4.7:** Definition der Innenkontur durch einen Laserprozess mit schneller Spiegeloszillation

Das Lasersintern der Bauteile kann durch zwei Wege vollzogen werden. Zum einen kann in Vorbereitung einer senkrechten Belichtung ein senkrechter Sockel, auf dem sich quasi das Bauteil befindet, gefräst werden. Somit ist

es möglich über die Bauteilgrenzen hinaus zu belichten, da parallel zum Laserstrahl angeordnete Flächen nicht belichtet werden. Ein Herauslösen des Bauteils ist einfach möglich. Zum anderen müssen bei einer Bewegung des Bauteils unter dem Laserstrahl senkrechte Flächen Beachtung finden, da diese auch belichtet werden. In diesem Fall muss die Geometrie in den Lasersinterprozess einfließen.

4.2.2 Materialien

Im 3D- LSS- Verfahren handelt es sich um die gleichen Ausgangsmaterialien wie im LSD- Verfahren, **Tabelle 4.1**. Der Schwerpunkt lag jedoch auf dem reinen SiO<sub>2</sub>- System.

4.2.3 Grünkörperherstellung

Die Außenkontur wurde in geometrisch einfache Grünkörper gearbeitet, die entweder durch Schlickergießen in eine Gipsform aus  $\beta$ - Halbhydrat oder durch kaltsisostatisches Pressen mit einer IPL/M (Friedrich Uhde GmbH, Hagen, Deutschland) entstanden.

**Tabelle 4.6:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>- Kompositionen (Anteile in Gew.-%)

Variante	1	2	3	4	5	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	90	80	70	60	50
SiO <sub>2</sub>	0	10	20	30	40	50
Variante	8	9	10	11	14	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	30	20	10	0	
SiO <sub>2</sub>	60	70	80	90	100	

Die Korngrößenverteilungen der Pulver bedingten nach dem Pressen der

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ - Mischungen instabile Grünkörper. Das Partikelgrößenverhältnis (groß/klein) ist gering und verursacht poröse Strukturen [Ger89]. Daher konnten nur die reinen Pulver verpresst werden. Hierzu wurde das Pulver in eine Kautschukform gefüllt, evakuiert und bei 340 bar in 2 Minuten zu einem Grünkörper verpresst. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ - Mischungen wurden gegossen. Die gegossenen und gepressten Grünkörper wurden schließlich hinsichtlich ihrer Phasen und Mikrostruktur analysiert. Eine Vorstellung der einzelnen Pulvervarianten ist in **Tabelle 4.6** zu finden.

Für die Laserparameterstudien fanden  $\text{SiO}_2$ - Grünkörper Verwendung, die ursprünglich für einen anderen Zweck mittels Schlickderdruckguss hergestellt wurden; siehe [Eng05, Ras06]. Hierzu wurde die in **Kapitel 4.1.3** vorgestellte Dispersionszusammensetzung gewählt. Sie setzt sich aus einem mikro- und nanoskaligen<sup>4</sup> amorphen  $\text{SiO}_2$ - Korn zusammen.

#### 4.2.4 Laserparameterstudien

In Anlehnung an die Laserparameterstudien des LSD- Verfahrens wurden rechteckförmige Flächen auf einem vorher plan gefrästen  $\text{SiO}_2$ - Scherben mit dem gleichen Lasersystem belichtet. Das Planfräsen erfolgte mit Hilfe eines Fräasers mit einem Durchmesser von 0,2 mm.

##### Belichtungsstrategie

Das Abscannen der Oberfläche kann im 3D- LSS- Verfahren oft losgelöst von der Bauteilgeometrie geschehen. Dann befindet sich das Bauteil senkrecht zum Laserstrahl und wird dementsprechend senkrecht bestrahlt und durch senkrechte Flächen von den nicht zum Bauteil gehörenden gesinterten Bereich getrennt. Das Bauteil kann somit durch großflächiges Abscannen einer Rechteckfläche „mitbelichtet“ werden. Im Hinblick auf eine solche Belichtungsstrategie ist eine Kombination von sehr hohen Scangeschwindigkeiten mit sehr kleinen Spurabständen möglich. Hieraus resultiert

---

<sup>4</sup>6 Gew.-% in der Dispersion

ein stark oszillierender Laserstrahl, der einen eindimensionalen Bereich (Linie) gleichmäßig erwärmt, **Abbildung 4.7**. Diese Linie wird bei der Wahl kleiner Spurabstände langsam weiterbewegt. Je nach Liniengeschwindigkeit entstehen unterschiedliche Zeiten der Temperaturbehandlung und dadurch auch unterschiedliche Sintertiefen.

Zur Realisierung dieser Strategie wurden die in **Tabelle 4.7** wiedergegebenen Parameterkombinationen mit dem aus dem LSD- Verfahren bekannten Laser- Scanner- System eingestellt und im  $\text{SiO}_2$ - System untersucht. Auch hier betrug die Scanvektorklänge 10 mm.

**Tabelle 4.7:** Untersuchte Laserparameterkombinationen im 3D- LSS- Verfahren

Laserleistung in W	Scangeschwindigkeit in $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	Spurabstand in $\mu\text{m}$
27	400	1 bis 80
27	4000	1 bis 9
39	400	1 bis 80
39	4000	1 bis 9
42	4000	1 bis 9
45	4000	1 bis 9

Das Herauslösen der lasergesinterten  $5 \times 10 \text{ mm}^2$  Chips geschah im Ultraschallbad in Wasser. Nach einem Trocknungsprozess von 24 h wurde die Dicke und die Masse der Proben ermittelt. Zur Massebestimmung wurde eine Analysenwaage (2001 MP2, Sartorius, Göttingen, Deutschland) verwendet. Zur Bestimmung der Probendicke wurden die Chips in der Mitte gebrochen und die Dicke an drei Stellen (links, mitte, rechts) mit einer digitalen Schieblehre vermessen.

Darüberhinaus wurden die Gefügeeigenschaften in Abhängigkeit vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt und einer konstanten Laserparameterkombination analysiert. Hierfür

wurde ein Rohstrahl (Durchmesser: 15 mm) eines CO<sub>2</sub>-Lasers (TLF 3000, Trumpf Laser- und Systemtechnik GmbH, Ditzingen, Deutschland) in Kombination mit einem Scanner des Typs hurrySCAN 20 (Scanlab AG, Puchheim, Deutschland) genutzt. Auf diese Weise konnte eine quadratische Fläche von 15 × 15 mm<sup>2</sup> besonders gleichmäßig erwärmt werden. Die Fläche wurde dreimal mit

- einer Laserleistung von 600 W,
- einer Scangeschwindigkeit von 1000  $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$  und
- einem Spurabstand von 0,05 mm

belichtet.

## 4.3 Analysemethoden

### 4.3.1 Auflichtmikroskopie

Zur Beurteilung des strukturellen Aufbaus der lasergesinterten Proben wurden diese mit einem Auflichtmikroskop Axiophot der Firma Carl Zeiss (Oberkochen, Deutschland) analysiert<sup>5</sup>. Hierzu wurden die Proben in einem Harz (Araldit), der ein Zweikomponenten-Klebstoff darstellt und aus Epoxid und Polyurethan basiert, eingebettet und anschließend plan geschliffen.

### 4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop CS4 der Firma CamScan (Cambridge, England) durchgeführt<sup>6</sup>. Die nichtleitenden Proben wurden mit einer Leitpaste auf

---

<sup>5</sup>Lichtmikroskopie: LIM

<sup>6</sup>Rasterelektronenmikroskopie: REM

einem Aluminiumhalter appliziert und mit Gold oder Kohlenstoff bedampft. Die Elemente wurden mit einem Elektronendiffraktometer des Typs 5402 der Firma Tracor Northern (Wisconsin, USA) analysiert.

### 4.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Als Transmissionselektronenmikroskop kam ein JEM-2100F von JEOL (Tokyo, Japan) zum Einsatz. Hierfür wurden dünne Folien mit einem Durchmesser von 3 mm aus den Proben präpariert<sup>7</sup>. Die Foliendicke wurde zuerst auf etwa 20  $\mu\text{m}$  durch Polieren und anschließend mit Argonionen reduziert.

### 4.3.4 Röntgendiffraktometrie

Röntgenbeugungsdiffraktogramme der lasergesinterten Proben wurden mit einem Röntgendiffraktometer, Phillips PW1710 (Hamburg, Deutschland), gemessen. Eine monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$  wird an den Gitterebenen der Proben reflektiert und von einem Detektor registriert. Zur Änderung des Einfallswinkels des Primärstrahls wird die Probe mit der Winkelgeschwindigkeit  $\Theta/t$  gedreht, während sich der Detektor mit doppelter Winkelgeschwindigkeit  $2\Theta/t$  um die Probe dreht. Schließlich wird das Streusignal in Abhängigkeit des Detektorwinkels  $2\Theta$  aufgezeichnet [Koh85]. Die Diffraktogramme wurden im Bereich von  $2\Theta=0$  bis  $60^\circ$  mit einer Kathodenspannung von 35 kV und einem Emissionsstrom von 35 mA aufgenommen.

### 4.3.5 Röntgenstrahlmikroanalyse

Die Röntgenstrahlmikroanalyse (WDX) wurde für hochauflösende chemische Analysen eingesetzt, wobei punktuelle und linienförmige Elementverteilungen ermittelt wurden. Bei der auch als Elektronenstrahl-Mikrosonde bezeichneten Apparatur handelt es sich um eine Kombination aus Licht-

---

<sup>7</sup>Transmissionselektronenmikroskopie: TEM

und Rasterelektronenmikroskop sowie Röntgenspektralanalysator. Durch Elektronenbeschuß werden auf der Probe Röntgenstrahlen mit jeweils elementtypischen Wellenlängen beziehungsweise Energie freigesetzt. Bei der wellenlängendispersiven Analyse werden die gewünschten Wellenlängen mit Hilfe eines Analysatorkristalls herausgefiltert und auf die Zähler reflektiert. Danach wird die Probe gegen einen Standard ausgetauscht und die Messwerte verglichen. Zum Einsatz kam eine Mikrosonde SX100 von Cameca (Gennevilliers, Frankreich), welche mit einem wellenlängen- und energie-dispersiven Analysator von Princeton Gamma-Tech Instruments (Princeton, USA) kombiniert wurde. Die Probe wurde mit bis zu 50 keV und 300 nA angeregt. Die Sonde ermöglicht eine maximale Auflösung von etwa 1,2  $\mu\text{m}$ .

#### 4.3.6 Profilometrie

Die Rauigkeit lasergesinterter Proben wurde mit einem Profilometer des Typs P1 der Firma Tencor (San Jose, USA) vermessen. Dieses Gerät arbeitet nach dem Tastschnittverfahren, bei dem eine Oberfläche mit einer feinen Metallspitze ( $d = 5 \mu\text{m}$ ) entlang einer Linie bei konstanter Auflagekraft abgetastet und auf diese Weise ein Höhenprofil aufgenommen wird. Die vertikale Bewegung der Prüfspitze wird über piezoelektrische Wandler in elektrische Signale überführt und ausgewertet. Aus dem Höhenprofil lassen sich eine Vielzahl oberflächen-morphologischer Parameter ermitteln, wobei hier der Mittenrauhwert  $R_a$  und die Rauhtiefe  $R_t$  als charakteristische Parameter ausgewählt wurden. Die vertikale Auflösung des Verfahrens liegt im verwendeten Messbereich bei zirka 0,1 nm.

#### 4.3.7 Dichte- und Porositätsbestimmung

Zur Ermittlung der Rohdichte lasergesinterter Proben wurde das Prinzip der hydrostatischen Wägung genutzt. Dabei wurde die Masse  $m$  der Probe trocken an Luft, in Wasser und nass an Luft gemessen. Mit diesen Angaben ließ sich die Rohdichte  $\rho_{\text{Probe}}$  gemäß

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_{\text{trocken}}}{m_{\text{nass}} - m_{\text{inH}_2\text{O}}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.1)$$

berechnen.

Die offene Porosität  $P$  wurde mit Hilfe der Gewichtsangaben in den verschiedenen Zuständen nach

$$P = \left[ 1 - \frac{(m_{\text{trocken}} - m_{\text{inH}_2\text{O}})}{(m_{\text{nass}} - m_{\text{inH}_2\text{O}})} \right] \cdot 100 \% \quad (4.2)$$

ermittelt.

### 4.3.8 Drei-Punkt-Biegefestigkeit

Die Biegefestigkeit wurde mittels Drei-Punkt-Biegeversuch senkrecht zu den Lagen bei einem Auflagerabstand von 25 mm bestimmt. Die Biegestäbe wurden aufgrund der geringen Stabilität ohne weitere äußerliche Nachbehandlung mit einer Traversengeschwindigkeit von  $1 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$  belastet. Die Probenabmessungen wichen von der Norm DIN VDE 0335 (1) ab und konnten mit  $28,45 \pm 0,45 \times 5,33 \pm 0,80 \times 4,65 \pm 0,15 \text{ mm}^3$  eingegrenzt werden.



# 5 Ergebnisse und Diskussion

## 5.1 LSD- Verfahren

### 5.1.1 Charakterisierung der Dispersionen

Die Eigenschaften der eingesetzten Dispersionen beeinflussen nicht nur die Eigenschaften des Grünkörpers, sondern aufgrund des Laminierprozesses auch massiv den Prozess des selektiven Lasersinterns. Daher wurden die Dispersionen bezüglich

- ihres Fließverhaltens mit der dynamischen Viskosität  $\eta$  und
- ihrer Stabilität mit dem Zetapotential  $\zeta$  [Mue96]

charakterisiert und entsprechend dieser Ergebnisse optimiert. Zur optimalen Förderung mussten die Dispersionen so eingestellt werden, dass die innere Reibung der Flüssigkeitsmoleküle möglichst gering ist. Parallel dürfen während des Transport- und Rakelprozesses zur Gewährleistung homogener und dichter Schichten keine Sedimentations- und Agglomerationserscheinungen auftreten. Diese Phänomene werden von den repulsiven Kräften zwischen den Partikeln bedingt und können mit dem Zetapotential beschrieben werden. Eine optimale Dispersion ist durch ein hohes Zetapotential und eine niedrige dynamische Viskosität charakterisierbar.

#### 5.1.1.1 Fumed Silica- Dispersion

Die verwendete hochdisperse Kieselsäure (fumed silica) eignet sich in ihrer hydrophilen Modifikation besonders zur Stabilisierung und Anpassung rheologischer Eigenschaften von Dispersionen. Aufgrund des pyrogenen Herstellungsprozesses entstehen durch die Anwesenheit von Wasser unterschiedliche Silanolgruppen [Heg98, Bra04, Eng05], wobei die sogenannten vi-

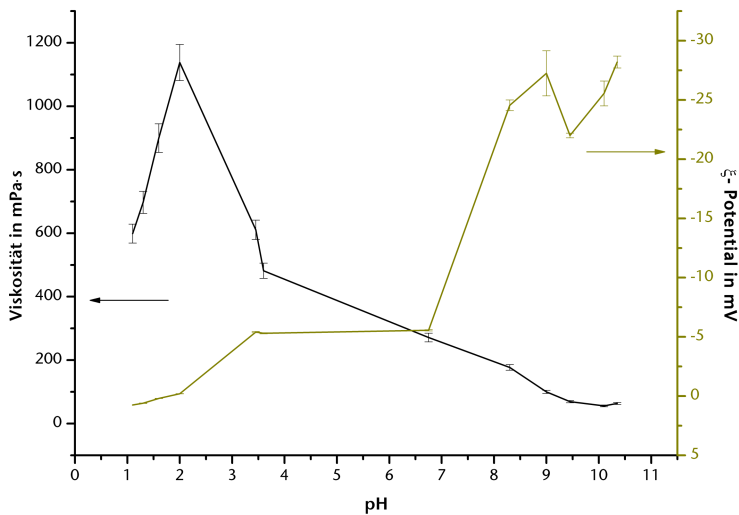
cinale Silanolgruppen für den hydrophilen Charakter durch die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen verantwortlich sind [Bra04]. In Dispersion wechselwirkt das Wasser mit den vicinalen Gruppen und es entsteht ein über Wasserstoffbrückenbindungen aufgebautes Netzwerk. Nach [All69] rufen die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche und dem Dispersionsmittel Wasser sogar eine starke Hydratation der Teilchenoberfläche hervor, sofern die Silanolgruppen undissoziiert vorliegen. Kolloidales  $\text{SiO}_2$  verhält sich daher wie ein lyophiles Kolloid. Das Netzwerk ist umso ausgeprägter je näher der Feststoffgehalt an den maximal dispergierbaren Anteil liegt [Alm04]. In dieses Netzwerk lassen sich mikroskalige Partikel - vor allem  $\text{SiO}_2$  - integrieren, so dass auf organische Additive verzichtet werden kann. Aus diesem Hintergrund konnten stabile  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ - Dispersionen auf Basis der nachfolgend beschriebenen fumed silica- Dispersion hergestellt werden.

Um den Einfluss der hochdispersen Kieselsäure auf die rheologischen und elektrokinetischen Eigenschaften gefüllter fumed silica- Dispersionen zu verstehen, wurde im Vorfeld in Wasser dispergierte Kieselsäure analysiert. Die **Abbildung 5.1** gibt die Abhängigkeit der dynamischen Viskosität und des Zetapotentials als Funktion des pH- Wertes der 11,1 Gew.-% fumed silica enthaltenden Basissuspension wieder. Der experimentell ermittelte maximal dispergierbare Anteil an fumed silica in Reinstwasser beträgt etwa 15 Gew.-%.

Die Hydratisierung der großen Oberfläche der hochdispersen Kieselsäure bewirkt eine Reduzierung der Konzentration an freien Hydroxidionen durch Bildung von Hydroxylgruppen in wässriger Dispersion [Jal04, Heg98]. Aufgrund der verbleibenden freien Hydroniumionen stellt sich ein pH- Wert von etwa 3,5 ein. Das Zetapotential einer solchen Dispersion beträgt etwa -5 mV und indiziert leichte Agglomeration sowie Sedimentation [Mue96].

Eine Zugabe einer Säure beziehungsweise von Hydroniumionen bewirkt eine Reduzierung der wasserstoffbrückengebundenen vicinalen Silanolgruppen durch Generierung isolierter Silanolgruppen [Jal04]. Des weiteren sinkt

die Anzahl der stark hydratisierten Silanolgruppen [All69]. Der Abstand der einfachen Silanolgruppen ist zu groß, um Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen [Heg98]. Die diffuse Ionenschicht, die die Partikel umgibt, wird mit steigender Salzkonzentration geschwächt, so dass schließlich die van-der-Waals- Anziehung die Doppelschichtabstoßung übersteigt [Fra05] und das Zetapotential sinkt.



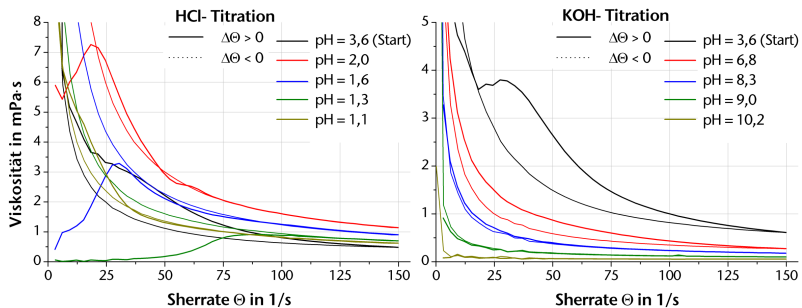
**Abbildung 5.1:** Dynamische Viskosität bei einer Scherrate von  $150 \text{ s}^{-1}$  und Zetapotential als Funktion des pH-Wertes einer 11,1 Gew.-% fumed silica enthaltenden, wässrigen Dispersion

Der isoelektrische Punkt (IEP) konnte bei einem pH von 2 ermittelt werden. Das fumed silica zeigt damit das für  $\text{SiO}_2$  typische Verhalten, wie es in [So01, Kim02, Kos02, Par65] beschrieben wird. Analog zum Zetapotential verhält sich die Viskosität mit abnehmendem pH- Wert. Die Viskosität

steigt bis zum IEP aufgrund verstärkter Koagulation an. Bei  $\text{pH} < 2$  lädt sich die Oberfläche der Kieselsäure positiv auf, elektrostatische Abstoßungskräfte entstehen und die Viskosität nimmt ausgehend vom Maximum etwas ab.

Eine Einstellung höherer pH- Werte beispielsweise durch KOH- Titration bewirkt bis zu einem pH von 7 eine Kompensation der freien Hydroniumionen. Das Zetapotential bleibt nahezu konstant, da die Oberflächenladung der dispergierten Partikel nicht verändert wird. Die Viskosität hingegen sinkt weiter ab, weil die gebildeten polaren Wassermoleküle die Wasserstoffbrückenbindungen voneinander abschirmen können [Lin05]. Sobald die Hydroxidionenkonzentration die Hydroniumionenkonzentration übersteigt ( $\text{pH} > 7$ ) wird die Oberfläche der Partikel verstärkt negativ aufgeladen. Dies drückt sich in dem rapiden Anstieg des Zetapotentials zwischen pH 7 und 9 aus, **Abbildung 5.1**. Dieses Phänomen kann durch die Entstehung über Wassermoleküle verbrückter Silanolgruppen beschrieben werden [Heg98], was sich auch in der Abnahme der Viskosität bis zu einem pH-Wert von 10 ausdrückt. Die Bildung der Wassermoleküle ist darauf zurückzuführen, dass Hydroxylgruppen Hydroxylterminierter Oberflächen einfacher deprotoniert als protoniert werden [Wil03]. Als Folge sind im basischen Bereich deutlich höhere Zetapotentiale als im sauren messbar. Bei  $\text{pH} > 10$  tritt eine Kompression der elektrischen Doppelschicht ein [Kim02]. Die Viskosität steigt wieder. Ein Vergleich der Fließkurven verschiedener pH- Werte untereinander bestätigt den beschriebenen Zusammenhang. Die im pH-Wert unveränderte Basissuspension, in den **Abbildungen 5.2** mit einer schwarzen Linie gekennzeichnet, ist durch ein strukturviskoses beziehungsweise pseudoplastisches Fließverhalten gekennzeichnet. Eine Erhöhung der Hydroniumionenkonzentration in der Dispersion führt primär zu steigenden Viskositäten. Im IEP ( $\text{pH} \approx 2$ ) zeigt die Fließkurve zunächst ein dilatantes und mit weiter steigender Scherrate ein strukturviskoses Verhalten. Im Bereich positiver Zetapotentiale ( $\text{pH} < 2$ ) verschiebt sich der Übergang zwischen dilatantem und strukturviskosem Verhalten zu höheren Scherraten. Bei pH- Werten um 1 lassen sich die Dispersionen allein durch strukturvis-

koses Fließen beschreiben.



**Abbildung 5.2:** Hysteresekurven der dynamischen Viskosität als Funktion des pH- Wertes einer 11,1 Gew.-% fu-med silica enthaltenden, wässrigen Dispersion

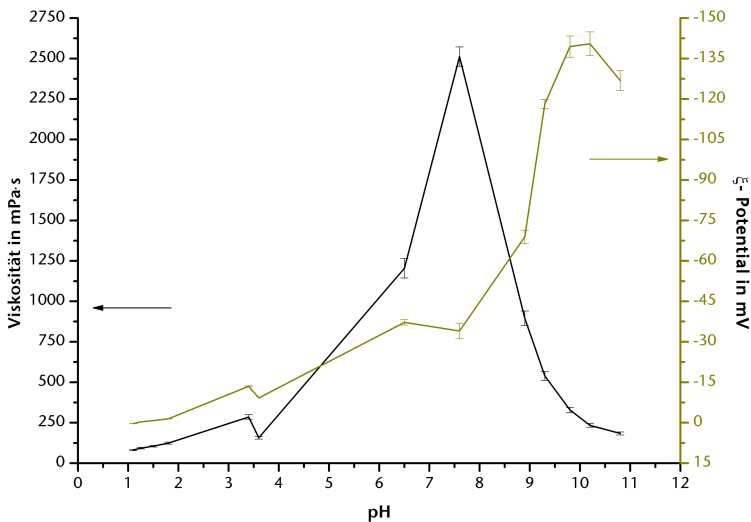
Die Stabilität der Dispersionen kann neben der Untersuchung des Zetapotentials auch durch eine Analyse des zeitabhängigen Verhaltens erfolgen. Während die im pH- Wert unveränderte Basissuspension eine hohe Thixotropie aufweist, zeigen die bei niedrigen pH- Werten stabilisierten Dispersionen eine leichte Thixotropie und die im basischen Bereich eingestellten Dispersionen kein zeitabhängiges Verhalten.

Zusammenfassend kann ausgesagt werden, dass die Dispersionen unabhängig vom pH- Wert strukturviskos Fließen, wobei eine Addition einer Säure den Graph nach oben (dunkelgelb) und bei weiterer Erhöhung der Hydroniumionenkonzentration von dort aus nach unten verschiebt. Die Ausgangskurve wird jedoch nicht wieder erreicht. Wird der pH- Wert hingegen ins basische verschoben, so liegen die Fließkurven stets unterhalb der Ausgangskurve.

### 5.1.1.2 SiO<sub>2</sub>- Dispersion

Die SiO<sub>2</sub>- Dispersion wurde durch Mischen der Basissuspension aus fu-med silica mit einem mikroskaligen SiO<sub>2</sub>- Korn, **Tabelle 4.1**, realisiert.

Die jeweiligen Anteile an  $\text{SiO}_2$ , fumed silica und  $\text{H}_2\text{O}$  betrugen 60, 6 und 34 Gew.-%. Die  $\text{SiO}_2$ - Partikel werden in das Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen der Basisuspension aus fumed silica eingebaut, wobei das fumed silica als anorganischer Binder fungiert [Sch99]. Aus sterischen Gründen wird das Netzwerk geschwächt und teilweise aufgebrochen, was sich am funktionellen Zusammenhang zwischen der Viskosität beziehungsweise dem Zetapotential und dem pH- Wert ausdrückt, **Abbildung 5.3**.



**Abbildung 5.3:** Dynamische Viskosität bei einer Scherrate von  $150 \text{ s}^{-1}$  und Zetapotential als Funktion des pH-Wertes einer fumed silica stabilisierten, wässrigen  $\text{SiO}_2$ - Dispersion

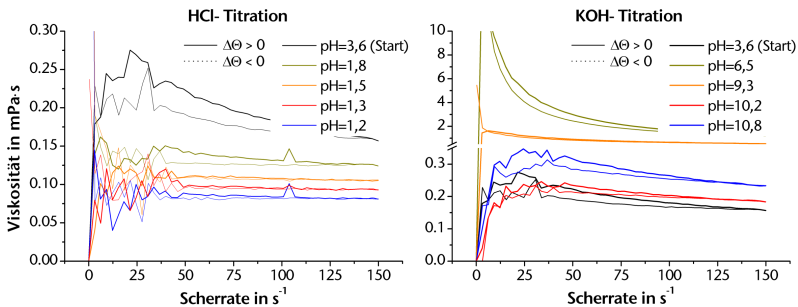
Im Vergleich zum fumed silica ist die Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ - Kornes klein (**Tabelle 4.1**), so dass das fumed silica den sich einstellenden pH- Wert ( $\approx 3,5$ ) bestimmt. Der Zusammenhang zwischen dem Zetapotential und

dem pH- Wert deckt sich qualitativ mit dem der Basisuspension aus fumed silica, **Abbildung 5.1**. Im Gegensatz dazu weist der funktionelle Zusammenhang zwischen der dynamischen Viskosität und dem pH- Wert zwar auch einen parabolischen Verlauf auf, ist jedoch durch eine Verschiebung des Maximums von  $\text{pH} \approx 2$  zu  $\text{pH} \approx 7,5$  gekennzeichnet. Das Viskositätsmaximum ist bei dieser polydispersen Dispersion nicht im IEP lokalisiert. Dieses Verhalten lässt sich durch die Einlagerung des  $\text{SiO}_2$ - Korn in das aus Wasserstoffbrückenbindungen bestehende Netzwerk erklären. Das Netzwerk wird aus sterischen Gründen teilweise aufgebrochen und die Kieselsäure kann sich durch die entstandenen freien Valenzen an das  $\text{SiO}_2$ - Korn anlagern. Dem zur Folge sind die  $\text{SiO}_2$ - Körner voneinander isoliert und können aneinander entlang gleiten. Somit resultiert eine niedrigere Viskosität im Vergleich zur Basissuspension aus fumed silica.

Wird nun von diesem Ausgangszustand die Hydroxidionenkonzentration beispielsweise durch KOH- Titration erhöht, werden vermehrt vicinale Silanolgruppen gebildet [Jal04]. Dies führt zur Entstehung weiterer Wasserstoffbrückenbindungen [Heg98]. Die Viskosität nimmt zu. Bei einem  $\text{pH} \approx 7,5$  erreicht die dynamische Viskosität ihr Maximum und sinkt mit weiter zunehmendem pH- Wert stark ab durch die Bildung polarer Wassermoleküle, die die Wasserstoffbrückenbindungen voneinander abschirmen [Lin05]. Gleichzeitig steigt die Oberflächenladung der Partikel (Zetapotential) rapide an. Dieses Verhalten deckt sich mit dem der reinen Basissuspension aus fumed silica. Das fumed silica bestimmt somit im basischen Bereich die rheologischen und elektrokinetischen Eigenschaften der  $\text{SiO}_2$ - Dispersion.

Hingegen führt ein Titrieren einer Säure zu einer Anlagerung von Hydroniumionen an die freien Valenzen, so dass die negativen Oberflächengruppen durch positive kompensiert werden. Der Verlauf des Zetapotentials bestätigt diese Theorie. Der IEP wurde bei einem pH von etwa 2 ermittelt. Trotz der elektrostatischen Destabilisierung bei niedrigen pH- Werten nimmt die Viskosität der Dispersion ab, weil das  $\text{SiO}_2$ - Korn durch das

angelagerte fumed silica sterisch stabilisiert wird. Die Anlagerung der Hydroniumionen führt zwar zu einer Kompensation der Oberflächenladung gleichzeitig aber auch zu einer Zunahme der Adsorbatdicke und daraus folgend zu einer weiteren Distanzierung der mikroskaligen Partikel.



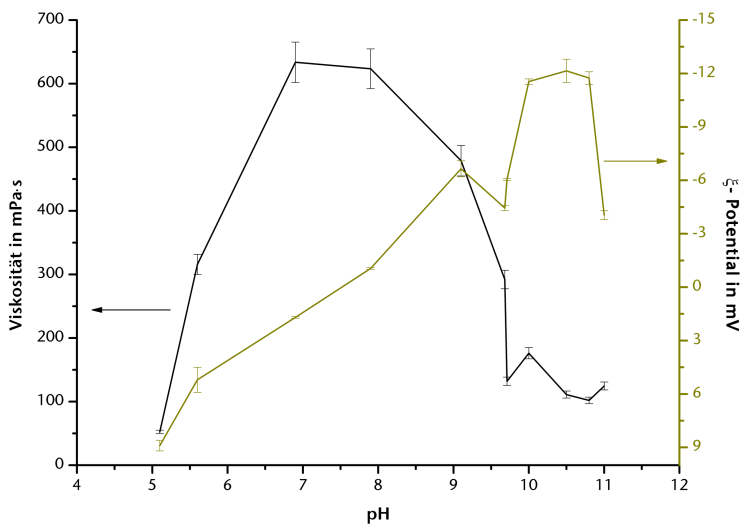
**Abbildung 5.4:** Hysteresekurven der dynamischen Viskosität als Funktion des pH- Wertes einer 6 Gew.-% fumed silica enthaltenden, wässrigen  $\text{SiO}_2$ - Dispersion

Die **Abbildung 5.4** stellt das zeitabhängige Verhalten der dynamischen Viskosität dar und zeigt besonders bei niedrigen Scherraten ( $< 50\text{s}^{-1}$ ) auf interpartikuläre Wechselwirkungen beruhende strukturelle Effekte an. Diese kommen vor allem im sauren Milieu vor, was die sterische Wirkung des adsorbierten fumed silica bestätigt. Des weiteren zeigen die Fließkurven bei zunehmender HCl- Titration eine deutliche Abnahme der Thixotropie. Im basischen Milieu findet auch eine Abnahme des thixotropen Verhaltens der Dispersion statt. Die Fließkurven sind aber eher durch hydrodynamische Effekte zu charakterisieren, was auf die über Wasser verbrückten Wasserstoffbrückenbindungen hindeutet.



### 5.1.1.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Dispersion

Zur Entwicklung stabiler, niedrigviskoser  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Dispersionen wurde zu Beginn in Wasser dispergiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Pulver, siehe **Tabelle 4.1**, analysiert. Die ermittelten Zusammenhänge zwischen dynamischer Viskosität sowie Zetapotential und dem pH- Wert einer 70 Gew.-% Feststoff enthaltenden Dispersion sind in **Abbildung 5.5** zu sehen und decken sich qualitativ mit denen der Literatur [Kim98, Ma02].

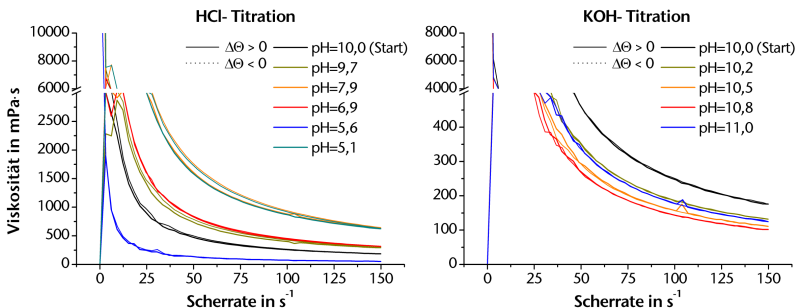


**Abbildung 5.5:** Dynamische Viskosität bei einer Scherrate von  $150 \text{ s}^{-1}$  und Zetapotential als Funktion des pH-Wertes einer wässrigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Dispersion

Für das verwendete Pulver liegt der ermittelte IEP bei etwa 7,5. In dieser Region nimmt die Viskosität aufgrund der fehlenden elektrostatischen Abstoßungskräfte ihr Maximum ein. Durch Zugabe einer Säure oder einer Base wird die Partikeloberfläche positiv oder negativ aufgeladen. Die Par-

tikel stoßen sich voneinander ab und die Viskosität sinkt. Bei sehr stark negativ geladenen Oberflächen ( $\text{pH} > 10,5$ ) setzt eine Kompression der elektrischen Doppelschicht ein [Kim02] und die Viskosität steigt ausgehend vom Minimum etwas an. Die höheren Zetapotentialwerte im basischen Milieu sind ebenfalls auf die einfachere Deprotonierung als Protonierung Hydroxylterminierter Oberflächen zurückzuführen [Wil03].

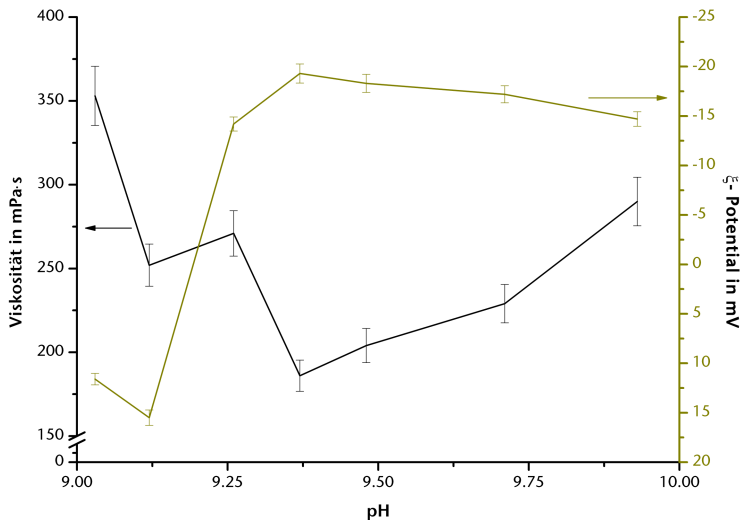
Wird das zeitabhängige Verhalten betrachtet, so können keine zeitabhängigen Effekte wie Thixotropie oder Rheopexie festgestellt werden, **Abbildung 5.6**. Alle Dispersionvarianten sind durch ein strukturviskoses Fließen charakterisierbar. Die Kompression der elektrischen Doppelschicht wird an leichten Schwankungen der Fließkurve bei kleinen Scherraten ab einem pH von 10,5 deutlich. Bei pH- Werten kleiner 10 fällt die Viskosität mit steigender Scherung stärker ab als bei sehr basischen Dispersionen, so dass hier ein niedriger pH- Wert zu bevorzugen ist.



**Abbildung 5.6:** Hysteresekurven der dynamischen Viskosität als Funktion des pH- Wertes einer wässrigen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Dispersion

Mit Hilfe einer Adaption des pH- Wertes lassen sich nur relativ niedrige Zetapotentiale realisieren, so dass ergänzend zirka 86 Gew.-% Feststoff enthaltende Dispersionen mit einem kommerziellen Dispergierhilfsmittel mit

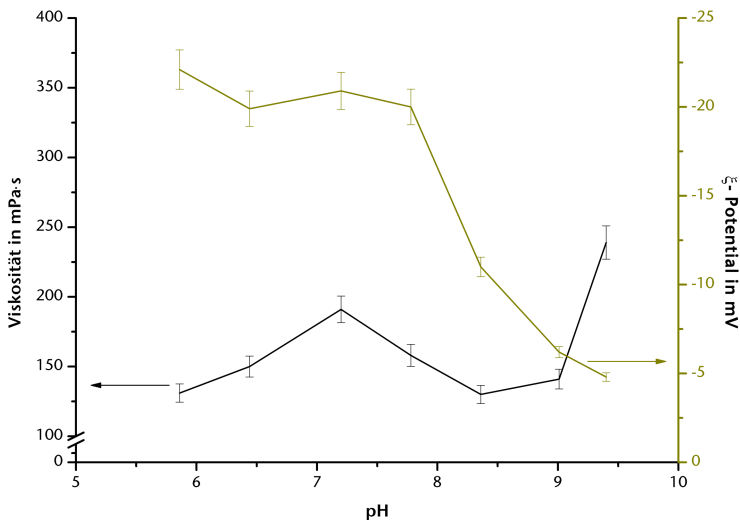
der Bezeichnung Dolapix CE 64 von Zschimer & Schwarz und mit Zitronensäure eingestellt und analysiert wurden. Die Wirkung von Zitronensäure auf keramische Dispersionen wird in der Literatur einschlägig diskutiert [Lut95, Fra05].



**Abbildung 5.7:** Dynamische Viskosität bei einer Scherrate von  $150 \text{ s}^{-1}$  und Zetapotential als Funktion des pH-Wertes einer Dolapix CE 64 stabilisierten, wässrigen, 86 Gew.-%-igen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dispersion

Die **Abbildung 5.7** zeigt die dynamische Viskosität und das Zetapotential bei verschiedenen Anteilen an Dolapix CE 64, welches prinzipiell den pH-Wert der Dispersion erniedrigt. Es wird deutlich, dass bei einem pH von etwa 9,4 ein Viskositätsminimum in Kombination mit einem Zetapotentialmaximum existiert. Dieser optimale pH-Wert entspricht einem Dolapixanteil von etwa 0,35 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse der Dispersion.

Zur Verflüssigung der Dispersion mit Zitronensäure wurde ein Zitronensäuregranulat in Wasser gelöst und ebenfalls in geringen Mengen (maximal 0,6 Gew.-%) der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Dispersion zugegeben. Das Dispergierhilfsmittel bestand aus 1 Teil Granulat und 3 Teilen Wasser. Die Zitronensäure führt wie das Dolapix CE 64 zu einer Verringerung des pH- Wertes. Das Optimum liegt bei etwa 0,45 Gew.-% Zitronensäure bezogen auf die gesamte Masse der Dispersion, **Abbildung 5.8**. Mit dieser Menge folgt ein pH von etwa 6 und es werden niedrigere Viskositäten als mit dem Dolapix CE 64 erzielt. Das Zetapotential beträgt ebenfalls etwa -20 mV.



**Abbildung 5.8:** Dynamische Viskosität bei einer Scherrate von  $150 \text{ s}^{-1}$  und Zetapotential als Funktion des pH-Wertes einer Zitronensäure stabilisierten, wässrigen, 86 Gew.-%- igen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Dispersion

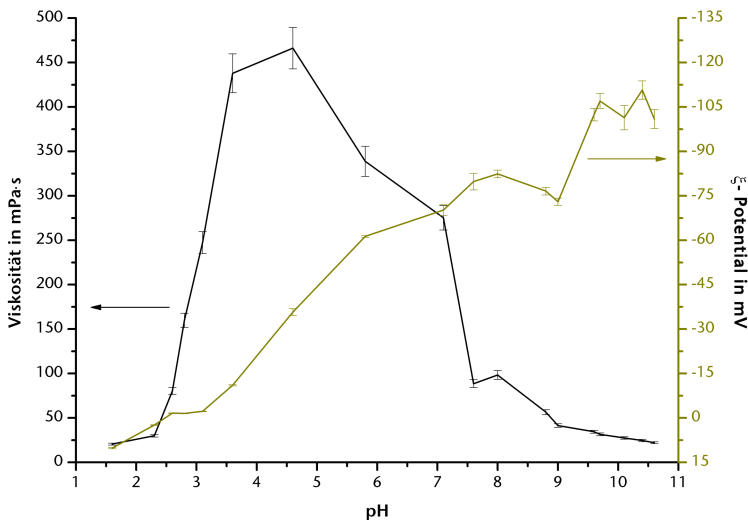
Eine Anpassung des pH- Wertes der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Dispersion durch die Titrate KOH oder HCl führt zu niedrigeren Zetapotentialen als die Zugabe der weit verbreiteten Dispergatoren Dolapix CE 64 oder Zitronensäure. Daher werden die monodispersen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Dispersionen mit einem solchen Hilfsmittel eingestellt. Speziell wird die Zitronensäure aufgrund der erzielbaren Fließeigenschaften favorisiert.

#### 5.1.1.4 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - Dispersion

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ - Dispersionen wurden auf Basis des reinen  $\text{SiO}_2$ - Systems entwickelt. Die hochdisperse Kieselsäure verbessert dabei die rheologischen und elektrokinetischen Eigenschaften der Dispersion. Inwiefern sich das fumed silica auf die Dispersionseigenschaften auswirkt, wird am Beispiel einer 25,5 Gew.- %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bezogen auf dem Feststoffgehalt) enthaltenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ - Dispersion erläutert.

Werden die Pulver in Wasser dispergiert, so stellt sich ein pH- Wert von 7,6 eine Viskosität von  $85 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (Scherrate:  $150 \text{ s}^{-1}$ ) und ein Zetapotential in Höhe von -11 mV ein, **Abbildung 5.9**. In wässriger Dispersion ziehen sich die negativ geladenen  $\text{SiO}_2$ - Partikel und die positiv geladenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikel an. Es entstehen instabile Dispersionen [Vee96, Lar97]. Dieses Phänomen wird als Heterokoagulation bezeichnet und trifft auf die verwendeten mikroskaligen Partikel zu. Das fumed silica trägt demnach in besonderem Maße zur Stabilität der Dispersion bei, weil sie aufgrund ihrer negativen Ladung sowie Nanoskaligkeit auf der positiv geladenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikeloberfläche besonders gut adsorbiert und somit die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikel nach außen negativ auflädt [Fis01, Kon05, Tan04]. Dies führt zu Abstoßungskräften zwischen den mikroskaligen  $\text{SiO}_2$ - und den quasi gecooateten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikeln. Im Falle einer voll besetzten Oberfläche wird das Zetapotential ausschließlich von dem fumed silica bestimmt, so dass gleiche funktionelle Zusammenhänge zwischen dem Zetapotential und dem pH- Wert wie bei einer reinen  $\text{SiO}_2$ - Dispersion folgen [Tan04].

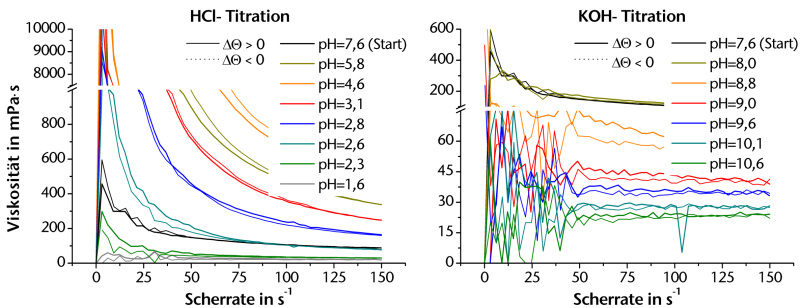
Werden die Abhängigkeiten der dynamischen Viskosität und des Zetapotentials vom pH- Wert herangezogen, wird die Theorie der gecoateten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikel bestätigt. In erster Linie weichen die Verläufe von der  $\text{SiO}_2$ - Dispersion ab. Die Viskositätsmaxima sind verschieden lokalisiert, was eine veränderte Dispersionstruktur andeutet. In [Kon05] wird ein Viskositätsverlauf einer ähnlich zusammengesetzten Dispersion gezeigt, der sich qualitativ mit dem in **Abbildung 5.9** deckt. Interessanterweise drücken sich besondere Bereiche wie die IEPs und die Viskositätsmaxima der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - sowie  $\text{SiO}_2$ - Dispersionen im funktionellen Zusammenhang aus.



**Abbildung 5.9:** Dynamische Viskosität bei einer Scherrate von  $150 \text{ s}^{-1}$  und Zetapotential als Funktion des pH-Wertes einer fumed silica stabilisierten, wässrigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ - Dispersion

Bei  $4,6 < \text{pH} < \text{IEP}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  steigt die Viskosität mit abnehmendem pH- Wert bis zu einem Maximum von etwa  $470 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (Scherrate:  $150 \text{ s}^{-1}$ ) an, da sich zum einen die Oberfläche der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikel vermehrt positiv auflädt [Kon05], **Abbildung 5.5**, und die Ladung des fumed silica- Coatings schwächt. Als Folge sinkt das Zetapotential. Zum anderen werden vermehrt polare Wassermoleküle ab- und Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut [Lin05]. Die fumed silica bildet im System ein Netzwerk aus.

Bei  $\text{IEP}_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2} < \text{pH} < 3,5$  fällt die Viskosität mit abnehmendem pH- Wert rapide ab, um dann bei  $\text{pH} > \text{IEP}_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2}$  einen asymptotischen Verlauf einzuschlagen. Der rapide Viskositätsabfall ist mit der Bildung isolierter Silanolgruppen zu begründen, deren Abstand zu groß ist, um Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen [Heg98]. Das fumed silica- Netzwerk wird abgebaut.



**Abbildung 5.10:** Hysteresekurven der dynamischen Viskosität als Funktion des pH- Wertes einer mit fumed silica stabilisierten, wässrigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ - Dispersion

Die beschriebenen Zusammenhänge drücken sich auch im zeitabhängigen Verhalten der dynamischen Viskosität aus, **Abbildung 5.10**. Im Bereich des Viskositätsmaximums entstehen rheopexe Dispersionen, die strukturviskos fließen. Diese Eigenschaften können auf die Wasserstoffbrückenbindungen

zurückgeführt werden. Im sehr sauren Milieu, in dem keine Wasserstoffbrückenbindungen existieren, zeigen die anfangs strukturviskos mit zunehmender Scherrate aber eher newtonsch fließenden Dispersionen entweder leicht thixotropes oder kein zeitabhängiges Verhalten auf. Hier zeigen die Fließkurven bei kleinen Scherraten Schwankungen, die bei allen niedrigviskosen Systemen aufgrund interpartikulärer Wechselwirkungen auftreten. Diese Wechselwirkungen sind auch im gesamten basischen Bereich zu sehen, wobei die Dispersionen ausschließlich newtonsch mit einer leichten bis vernachlässigbaren Thixotropie fließen. Wie bereits weiter oben erwähnt, entstehen im basischen Bereich polare Wassermoleküle, die die Wasserstoffbrückenbindungen voneinander abschirmen und sehr niedrigviskose Dispersionen definieren.

## 5.1.2 Lasersintern

### 5.1.2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - System

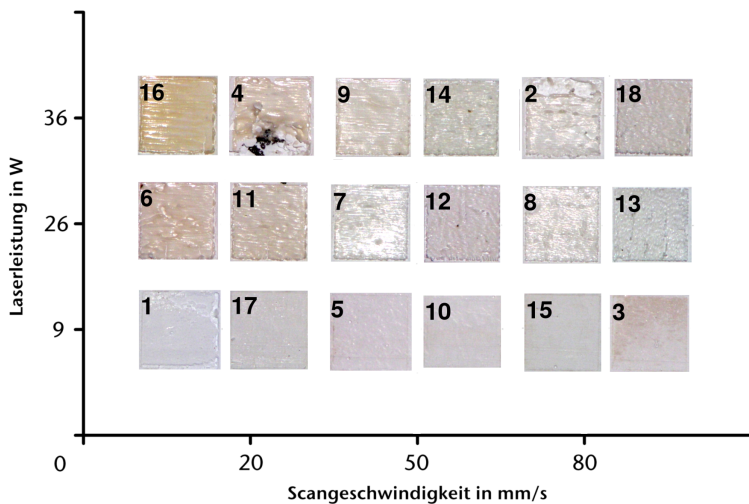
Die Entwicklung geeigneter Laserparameter zur Generierung stabiler Bauteile im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - System wurde vorerst durch das Belichten einer Lage realisiert. In **Abbildung 5.11** sind die Sinterergebnisse den Laserparametern zugeordnet. Anhand der sehr unterschiedlichen Reflexions- und Farbeigenschaften der erhaltenen dünnen Quader kommen die breit gestreuten Laserparameter zum Ausdruck. Die Ergebnisse können mit Hilfe der Energiedichte

$$E = \frac{P}{v \cdot h} \quad (5.1)$$

bewertet werden [Nel93], mit  $P$ ,  $v$  und  $h$  der Laserleistung, der Scangeschwindigkeit und dem Spurabstand. Die Probe 3 beziehungsweise 16 wurde mit der niedrigsten ( $56 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ ) beziehungsweise höchsten Energiedichte ( $1800 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ ) belichtet. Unterhalb einer Energiedichte von etwa  $300 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  wird das Material nicht angeschmolzen, so dass die Oberfläche matt wirkt und



von Rissen durchzogen ist. Die induzierten Temperaturen führen zu instabilen Quadern aufgrund einer ungenügenden Sintertiefe oder thermischer Spannungen. Um bei den kurzen Wechselwirkungszeiten<sup>1</sup> stabile Quader zu generieren, musste das Material geschmolzen werden. Der Sintervorgang wird durch viskoses Fließen beschleunigt und ermöglicht zum Teil stabile Modelle [Bou92]. Aus thermodynamischen Gründen wird die freie Oberflächenenergie der Schmelze durch die Entstehung von tröpfchenähnlichen Gebilden minimiert. Es resultiert eine hohe Oberflächenrauigkeit, die den Auftrag weiterer Lagen erschwert.



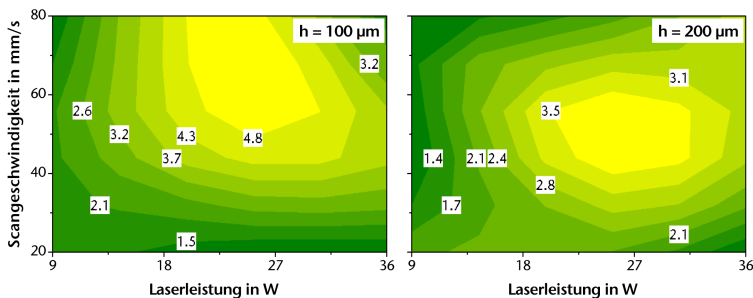
**Abbildung 5.11:** Lasergesinterte einlagige Quader ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) als Funktion der Laserparameter (links: Spurbstand  $100 \mu\text{m}$ , rechts: Spurbstand  $200 \mu\text{m}$ )

Wie in **Abbildung 5.11** zu erkennen ist, beeinflusst die Laserleistung die Sinterergebnisse in einem größerem Maß als die Scangeschwindigkeit und

<sup>1</sup> hier: 1 bis 5 ms

der Spurabstand. Funktionell betrachtet, steigt die erreichte Oberflächentemperatur bei Intensitäts- beziehungsweise Laserleistungserhöhung [Lu01], wobei nach [Har06] die Maximaltemperatur bei hohen Laserleistungen nur noch leicht ansteigt. In [Rai02] wird anhand numerischer Berechnungen gezeigt, dass die mittlere Oberflächentemperatur linear von der Laserleistung bei konstanter Bestrahlungsdauer abhängt.

Obwohl bei hohen Laserleistungen die thermischen Spannungen reduziert werden [Sub95], konnten Abplatzungen festgestellt werden; wie bei den Proben 2 und 4 zu sehen ist. Dieses Phänomen wird vielmehr von Poren in den Lagen, die während des Schichtauftrages entstehen, verursacht. Das Material gelangt hier besonders schnell an die Grenze der Temperaturwechselbeständigkeit, weil die Poren wärmesenkend wirken [Tri06]. Daneben verringern sich die Löslichkeitsmengen von Gasen beim Übergang von flüssig zu fest, so dass gerade im unteren Bereich der Schmelze während des Erstarrens Poren induziert werden [Tri06].



**Abbildung 5.12:** Bauteilqualität ausgedrückt durch Bewertungspunkte (max. 5,0) in Abhängigkeit der Laserparameter im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - System (h: Spurabstand)

Die Qualität lasergesinterter Quader wurde durch eine makroskopische Analyse der Oberflächenbeschaffenheit und Stabilität bestimmt. Dazu wurden

Punkte von 1 (sehr schlecht) bis 5 (sehr gut) vergeben. In **Abbildung 5.12** sind die Ergebniss dieser Studie für die Spurabstände 100 und 200  $\mu\text{m}$  zusammengefasst.

Mit einem Abstand der Laserspuren von 100  $\mu\text{m}$ , der in etwa dem Durchmesser des Laserstrahls entspricht, können auf der Probe qualitativ bessere Schichten als mit 200  $\mu\text{m}$  erzielt werden, weil alle Partikel mit dem Laserstrahl wechselwirken können. Die Region besonders guter Laserparameter verschiebt sich bei Vergrößerung des Spurabstandes zu niedrigeren Scangeschwindigkeiten. Unabhängig vom Spurabstand werden gute Ergebnisse bei einer Laserleistung von 20 bis 30 W erhalten. Auch in [Har06] konnten besonders gute  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Oberflächen bei mittleren Energieeinträgen erreicht werden. In diesem Energiebereich gewährleiten minimale Abkühlraten optimale Erstarrungsbedingungen.

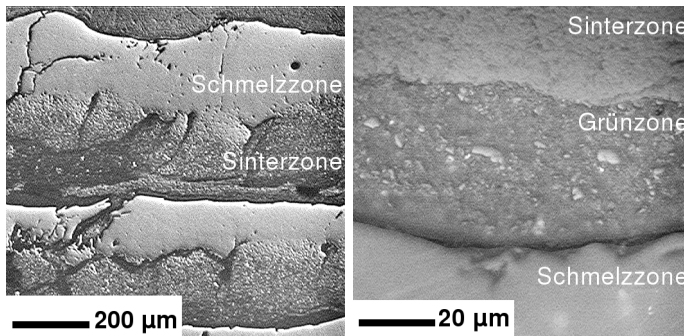
Das Auftragen einer weiteren Schicht, auf die in **Abbildung 5.11** dargestellten Flächen, führte zu erheblichen Problemen. Der Raket konnte nicht kontaktfrei über die versinterten Bereiche bewegt werden und zerstörte zum Teil die Quader. Die hohe Oberflächenrauigkeit der belichteten Flächen erschwerte die Generierung dreidimensionaler Modelle imens, so dass Bauteile mit wenigen Lagen nur in bestimmten Parameterbereichen und schwer reproduzierbar hergestellt werden konnten. Eine lichtmikroskopische Aufnahme eines solchen Bauteils ist in **Abbildung 5.13** zu sehen.

Es wird ersichtlich, dass jede Lage in zwei signifikante Bereiche eingeteilt werden kann. Der obere Bereich, in dem hohe Temperaturen aufgrund der Nähe zum Absorptionsbereich<sup>2</sup> induziert werden, ist stark verdichtet und weist eine niedrige Porosität auf. Ähnliche Ergebniss sind beispielsweise auch in [Har06] zu finden. Im unteren Bereich sind angesinterte Partikel und viele mikrostrukturelle Fehler (Poren, Risse) zu finden, die auch in Experimenten von Lee vermehrt im Grenzbereich von ungeschmolzenen zu geschmolzenen Material entstanden [Lee92]. Die Risse gehen dabei von den Poren aus, die vermehrt im unteren Bereich der erstarrten Schmelze

---

<sup>2</sup>Eindringtiefe  $\simeq$  Wellenlänge (10,6  $\mu\text{m}$ )

angesiedelt sind. Triantafyllidis zeigt experimentell und durch mathematische Modellierung, dass große Poren am Rand und kleine im Zentrum des Schmelzbades unterhalb des Laserstrahls gebildet werden. Dabei sinkt der mittlere Porendurchmesser mit steigender Scangeschwindigkeit oder abnehmender Laserleistung [Tri06].



**Abbildung 5.13:** Lasergesinterte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Probe, links: 2 Lagen, rechts: Ausschnitt des Schichtübergangs; Laserparameter:  $P=21 \text{ W}$ ,  $v=200 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ ,  $h=100 \mu\text{m}$  (LIM, Anschliff)

Das Material gelangt aufgrund der hohen Abkühlraten<sup>3</sup> nach der Wechselwirkung mit der Laserstrahlung an die Belastungsgrenze, weil hohe thermische Spannungen induziert werden und das Material bei hohen Temperaturen eine niedrige Temperaturwechselbeständigkeit besitzt [Sch68]. Als Haupteinflussparameter hierfür kann die niedrige thermische Leitfähigkeit von porösem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angesehen werden [Lee92]. Auch durch ein besonders langsames Abscannen der Flächen waren Risse in den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Proben nicht vermeidbar. In [Tri02, Tri03] wird davon berichtet, dass das Problem der Rissentstehung unter der Verwendung von zwei Laserstrahlen zur Reduzie-

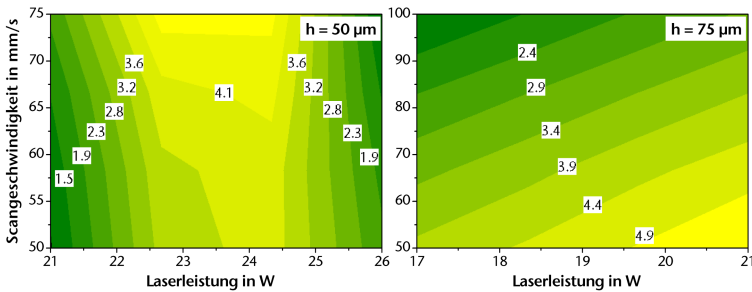
<sup>3</sup> $10^3 \frac{\text{K}}{\text{s}}$  [Har06]

rung der Abkühlraten gelöst werden konnte. Lee löst das Problem durch Vorheizen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Proben auf über  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Prozesstechnisch konnte eine solche Optimierung nicht umgesetzt werden. Durch die extrem hohe Heizplattentemperatur würden die aufgerakelten Schlickerlagen aufkochen. Die Stabilität der nicht delaminierten Proben ist nicht auf ein Versintern der einzelnen Lagen, sondern auf eine mechanische Verzahnung, zurückzuführen, die von den erzeugten hohen Oberflächenrauigkeiten begünstigt wird. Eine Vergrößerung des Schichtübergangs zeigt, dass ungesinterte Partikel zwischen den Lagen existieren, **Abbildung 5.12**. Die schlechte Wärmeleitung im angesinterten Bereich führt zu derart niedrigen Temperaturen im Bereich des Schichtübergangs, dass die Partikel nicht sintern. Dem kann nur durch eine Erhöhung der Laserleistung entgegengewirkt werden, wodurch jedoch die Oberflächenrauigkeit, wie auch in [Har06] deutlich wird, zunimmt. Ist die Oberfläche zu rau, können keine weiteren Schichten aufgetragen werden. Daher war es mit Hilfe des LSD- Prozesses nicht möglich komplexe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Bauteile prototypisch herzustellen.

Ergänzend sei erwähnt, dass die Zugabe von Flüssigphasenbildnern wie  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (0,2 - 0,5 Gew.-%) oder  $\text{MgO}$  (0,8 - 5,5 Gew.-%) zwar die Oberflächenrauigkeit herabsetzte, aber ebenfalls keine stabilen Modelle zuließ. Und während des Laserprozesses wird die stabile  $\alpha$ - Phase des Aluminiumoxids nicht verändert. Unter den thermischen Bedingungen ist sie die stabilste Form [Pet90].

#### 5.1.2.2 $\text{SiO}_2$ - System

Nachdem im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - System keine Bauteile hergestellt werden konnten, wurde die zweite Randbedingung des binären Systems, **Abbildung 4.5**, analysiert. Im Gegensatz zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintert das verwendete amorphe  $\text{SiO}_2$  im Beisein flüssiger Phasen über einen breiteren Temperaturbereich. So beginnt die hochdisperse Kieselsäure bereits ab einer Temperatur von etwa  $900\text{ }^\circ\text{C}$  zu sintern, während dessen das mikroskalige  $\text{SiO}_2$ - Korn oberhalb von  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  verdichtet [Eng05].

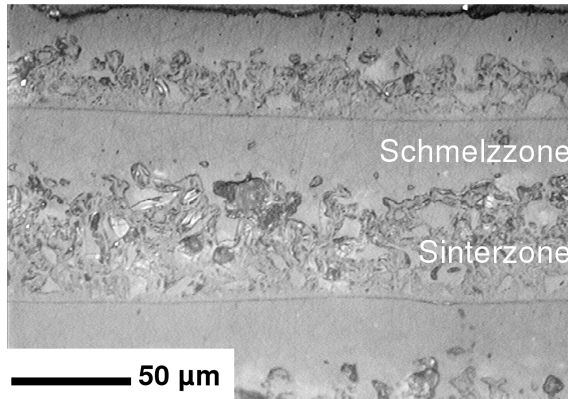


**Abbildung 5.14:** Bauteilqualität ausgedrückt durch Bewertungspunkte (max. 5,0) in Abhängigkeit der Laserparameter im SiO<sub>2</sub>- System (h: Spurabstand)

Das besonders günstige Sinterverhalten des Systems drückt sich auch in den Ergebnissen der Laserparameterstudien aus, **Abbildung 5.14**. Dreidimensionale Quader konnten über einen weiten Leistungsbereich (22,5 bis 25,0 W) hergestellt werden, wobei bei einem Spurbstand von 50 µm nahezu keine Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit zwischen 50 und 75  $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$  vorliegt. Dieser Spurbstand entspricht einem Überlappungsgrad von etwa 50 %. Da die Intensitätsverteilung im Laserstrahl mit einer Gauss-Funktion angenähert werden kann, folgen bei geringen oder keinen Überlappungsgraden niedrige mittlere Intensitäten. Dies wird bereits bei einem Spurbstand von 75 µm <sup>4</sup> sichtbar, **Abbildung 5.14**. Hier ist die Generierung stabiler, dreidimensionaler Modelle von der Scangeschwindigkeit und der Laserleistung abhängig. Eine Erhöhung der Scangeschwindigkeit muss daher zwangsläufig mit einer Erhöhung der Laserleistung verknüpft werden, um ausreichend hohe Energien bereitzustellen. Zusammenfassend kann ausgesagt werden, dass nach **Gleichung 5.1** mindestens  $400 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  notwendig sind, um stabile Modelle zu generieren. Favorisiert werden Laserstrahlenergien zwischen 600 und  $1000 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ .

<sup>4</sup>Überlappungsgrad etwa 25 %

Die **Abbildung 5.15** gibt die charakteristische Mikrostruktur des  $\text{SiO}_2$ -Systems wieder.

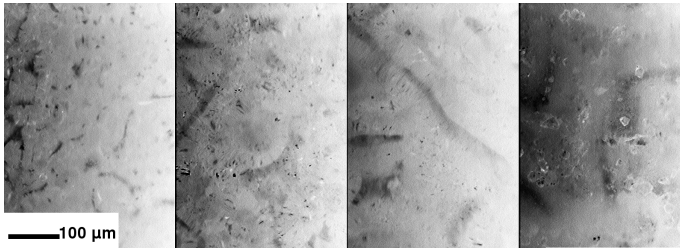


**Abbildung 5.15:** Lasergesinterte  $\text{SiO}_2$ - Probe; Laserparameter:  
 $P=24 \text{ W}$ ,  $v=100 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ ,  $h=50 \mu\text{m}$  ( $480 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ ) (LIM, Anschliff)

Im Absorptionsbereich der Laserstrahlung und in dessen Nähe wird das Material geschmolzen und erstarrt nach der Wechselwirkung zu einer homogenen Glasschicht, ähnlich wie in [Eng05] beschrieben. Die Dicke der Glasschicht ist im Vergleich zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - System bei gleichen Laserparametern kleiner, weil die Laserstrahlung vom  $\text{SiO}_2$ - Korn stärker und damit oberflächennaher absorbiert wird. Der Hauptgrund für dieses Phänomen sind die geringeren Streueffekte aufgrund der größeren Partikel. Folglich dringt die Laserstrahlung nicht so tief ein und es werden höhere Temperaturen induziert, welche eine niedrigviskose Schmelze hervorrufen. Die auf die Schmelze angreifenden Kapillarkräfte bewirken ein Infiltrieren tieferliegender Bereiche [Tol04], so dass auch dort höhere Temperaturen als durch Wärmeleitung realisierbar erzielt werden. Als Folge sintern beziehungsweise

schmelzen kleine Partikel, die größere Partikel untereinander binden. Dieser Vorgang vollzieht sich im gesamten unteren Teil einer Lage, was zur Folge hat, dass die Schichten versintern und nicht delaminieren.

In [Tol04] wird erläutert, dass die Korngröße in lasergesinterten  $\text{SiO}_2$ -Körpern im wesentlichen eine Funktion der Behandlungszeit und somit auch des Energieeintrags ist. Dieser Zusammenhang wird in **Abbildung 5.16** anhand modifizierter<sup>5</sup> lichtmikroskopischer Aufnahmen von laserbehandelten Oberflächen bestätigt. Die Strukturen in der Oberfläche nehmen mit zunehmendem Energieeintrag größere Dimensionen ein. Des weiteren sind in der mit  $530 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  behandelten Probe große Poren zu sehen. Dieses verstärkte Porenwachstum konnte auch Tolochko bei extrem behandelten Proben feststellen.



**Abbildung 5.16:** Oberflächen lasergesinterner  $\text{SiO}_2$ - Proben;  
Irradianz/-leistung: 280/21, 300/17, 350/20,  
 $530/20 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}/\text{W}$  (v.l.n.r.) (LIM<sup>5</sup>)

Eine röntgendiffraktometrischen Analyse einer lasergesinterten  $\text{SiO}_2$ - Probe ergab, dass das amorphe Gefüge der Ausgangsmaterialien während des LSD- Prozesses nicht verändert wird, weil die einfallende Röntgenstrahlung diffus gestreut wird. Die hohen Abkühlraten unmittelbar nach der Wechselwirkung zwischen Laser und Material, [Sch04(2)], in Kombination mit der

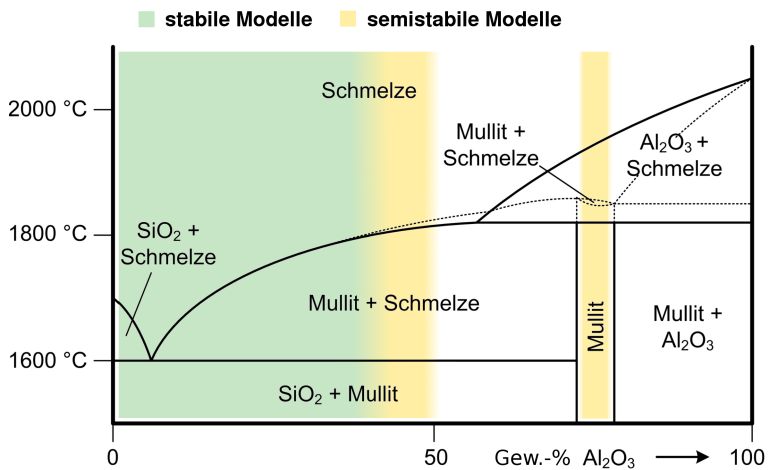
<sup>5</sup>Graustufen invertiert



hohen Reinheit des Systems verhindern die Kristallisation zu Cristobalit. Der Reinheit kann aber aufgrund des extremen Abkühlungsprozesses eine untergeordnete Rolle zugesprochen werden.

### 5.1.2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - System

Im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ - System wurden je nach  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalt große Unterschiede in den lasergenerierten Proben festgestellt. Allgemein gültige Laserparameterkombinationen zur Generierung stabiler Modelle konnten nicht definiert werden. Vielmehr lassen die Untersuchungen der Orientierungsphase eine Korrelation der Ergebnisse mit dem Phasendiagramm erkennen. So wurden besonders gute Sinterergebnisse bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalten unterhalb von 40 Gew.-% erzielt, **Abbildung 5.17**.

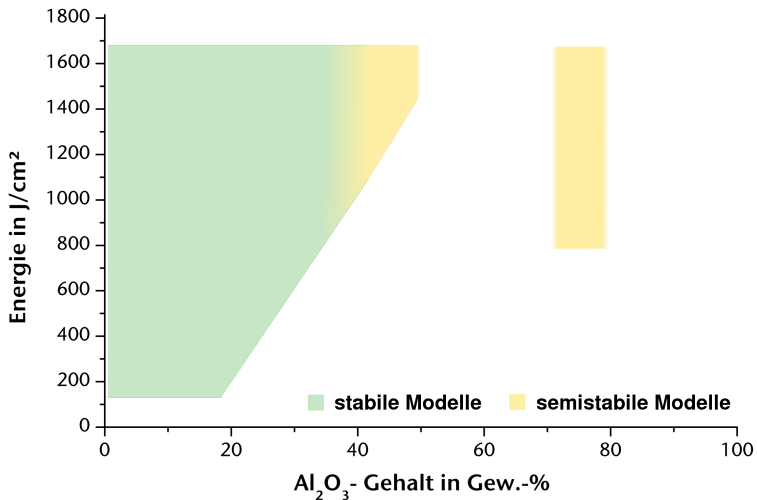


**Abbildung 5.17:** Bereiche stabiler, semistabiler und instabiler Modelle im Phasendiagramm

Das Gesamtsystem besitzt in diesem Mischungsbereich einen relativ niedrigen Schmelzpunkt ( $\leq 1800^\circ\text{C}$ ). Die Wahl eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehaltes zwischen 40 und 50 Gew.-% sowie 70 und 80 Gew.-% lässt im analysierten Parameterbereich semistabile Modelle entstehen, die ihre Stabilität durch ein teilweises Versintern der Lagen gewinnen. In den nicht angesprochenen Mischungsvarianten entstehen instabile Modelle, deren Stabilität eher auf eine mechanische Verzahnung als auf ein Versintern der Lagen zurückgeführt werden kann.

Die während des Lasersinterns maximale Temperatur an der Oberfläche wird zum einen primär durch Konvektion und Strahlung und zum anderen sekundär durch Verdampfung von Material limitiert. Die zur Generierung stabiler Modelle gewählten zum Teil sehr hohen Leistungsflußdichten führten in allen Kompositionen zu leichten Verdampfungserscheinungen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Erwärmung der einzelnen Schichten mittels Laser ausgeschöpft wurde. Vor diesem Hintergrund existiert eine im Prozess maximal erzielbare Oberflächentemperatur, die in Verbindung mit dem Bereich stabiler Modelle steht. Die Höhe dieser Temperatur konnte zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung noch nicht messtechnisch erfasst werden. Sie kann zwar über numerische Ansätze, wie beispielsweise in [Rai02] vorgestellt, berechnet werden, soll aber hier nicht genauer ausgeführt werden, weil das Problem durch die Überlappung der Laserspuren an Komplexität gewinnt und den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Daher werden im folgenden die Laserleistung und der Energieeintrag als Einflussgrößen betrachtet.

Eine Generierung stabiler und semistabiler Modelle konnte bis zu einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalt von etwa 50 Gew.-% in dem schematisierten Energiefenster realisiert werden, **Abbildung 5.18**. Der Anstieg der mindestens zur Verfügung zu stellenden Energie ab etwa 20 Gew.-% ist mit der steigenden Schmelztemperatur des Gesamtsystems zu erklären, siehe **Abbildung 5.17**. Des weiteren konnten semistabile Modelle im Kristallisationsbereich von Mullit ab etwa  $800 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  lasergesintert werden.

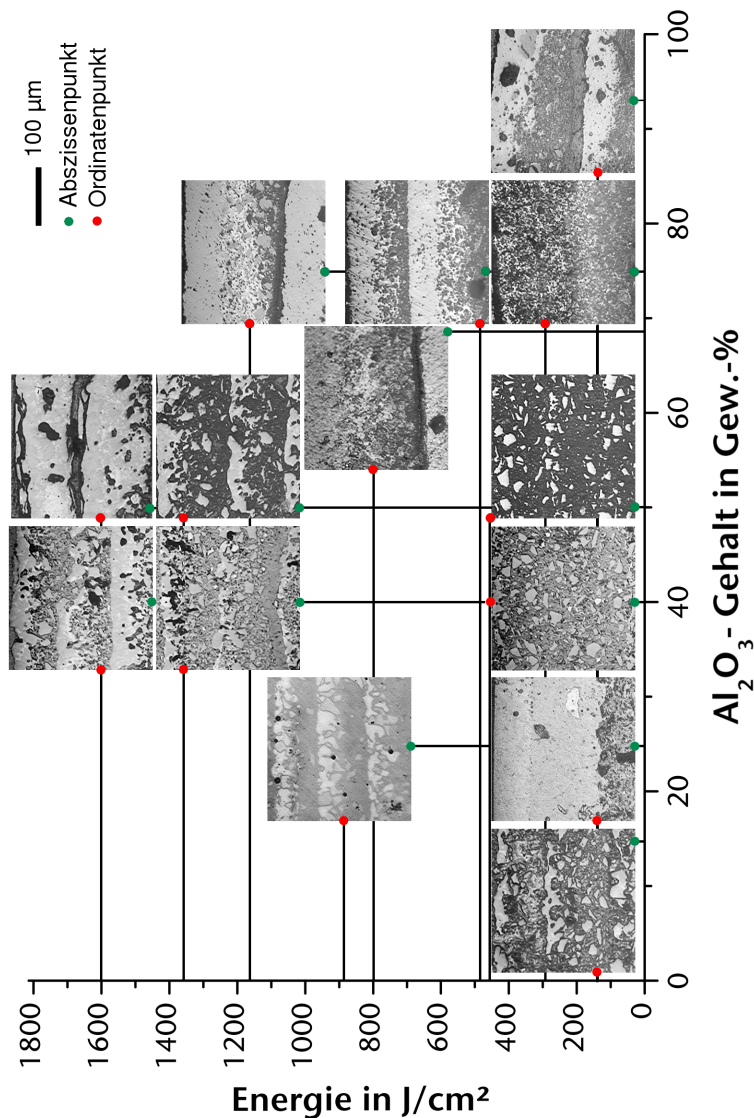


**Abbildung 5.18:** Irradianzn zur Generierung stabiler und semistabiler Modelle als Funktion des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehaltes

Nach [Sch05] handelt es sich im vorliegenden Fall um einen Mullit-Präkursor des Typs II, der bei Temperaturen oberhalb  $1200^\circ\text{C}$  mullitisiert wird. Dabei tritt als wesentlicher Mechanismus der Verdichtung viskoses Fließen auf, so dass auch hier flüssige Phasen bei der Generierung der Modelle beteiligt sind. Es wird die eingangs erwähnte Vermutung bestätigt, dass flüssige Phasen beim direkten lasergestützten Rapid Prototyping reiner keramischer Systeme unabdingbar sind.

In **Abbildung 5.19** sind lichtmikroskopische Aufnahmen lasergesinterter Proben aus allen Stabilitätsbereichen zusammengefasst. Signifikante Bereiche können wie folgt definiert und charakterisiert werden.

- $c_{\text{Al}_2\text{O}_3} \geq 80 \%$ : Es existiert ein dicht gesinterter Bereich im oberen Teil der Lagen, der mit großen Poren versetzt ist und eine hohe Oberflächenrauigkeit - ähnlich wie beim reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - aufweist. Diese Rauigkeit erschwert den Schichtauftrag. Während des Prozesses werden Lagen von der Rakel zerstört. Darüber hinaus ist ein ungesinterter Bereich zwischen den Lagen existent.
- $70 \% < c_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 80 \%$ : Kleine Laserenergien erzeugen sehr poröse mit vielen Mikrorissen geprägte instabile Strukturen. Eine Erhöhung der Laserenergie führt zu dichten Gefügen von bis zu  $50 \mu\text{m}$  Dicke im oberen Teil einer Lage. Bei moderaten Laserenergien entstehen sehr glatte Oberflächen. Allerdings sind die Lagen nicht versintert, weil zur Mullitisierung relativ hohe Aktivierungsenergien erforderlich sind [Sch05]. Die Energie wird im oberen Teil der Lage umgesetzt.
- $50 \% < c_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 70 \%$ : Die Lagen weisen einen dicht gesinterten oberen Teil auf, der im Vergleich zur stöchiometrischen Umsetzung zu Mullit jedoch größere Poren besitzt. Des weiteren sind die Lagen durch eine hohe Oberflächenrauigkeit gekennzeichnet und nicht miteinander versintert.
- $40 \% < c_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 50 \%$ : Der obere Teil einer Lage kann nur mit hohen Laserenergien und mit einer gewissen Dicke stark verdichtet werden. Die Lagen sind nur teilweise untereinander versintert. Die besten Ergebnisse konnten hier bei mittleren Laserenergien erreicht werden.

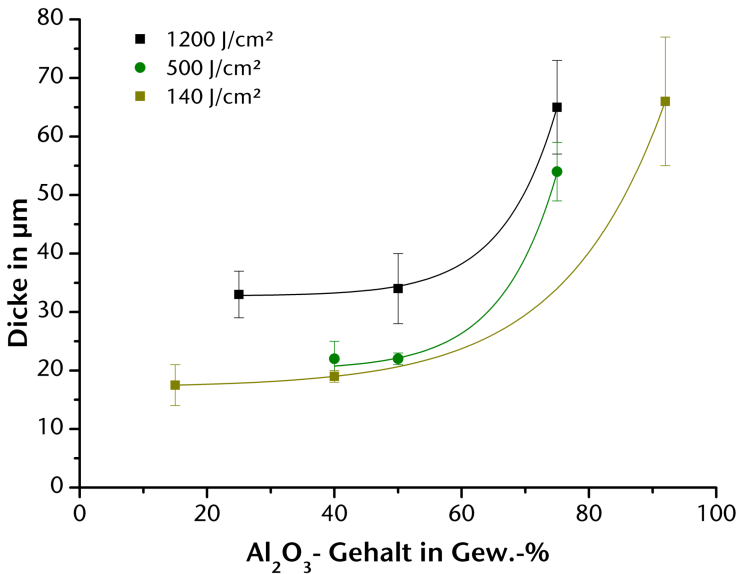


**Abbildung 5.19:** Lasergesinterte Proben und ihre Zuordnung im Irradianz- Material- Koordinatensystem (LIM, Anschliffe)

$c_{\text{Al}_2\text{O}_3} \preceq 40 \%$ :

Die Lagen sind bei niedrigen bis hohen Energieeinträgen versinterbar, wobei die besten Ergebnisse bei mittleren Energien erzielt werden. Die Proben weisen eine niedrige Porosität und fast parallel angeordnete Lagen auf.

Die Dicke des Bereiches der im oberen Teil einer Lage aufschmilzt und homogen erstarrt, nimmt mit abnehmenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ab. In optischen Messungen wurde dieser Sachverhalt verifiziert; er ist in **Abbildung 5.20** zusammengefasst.



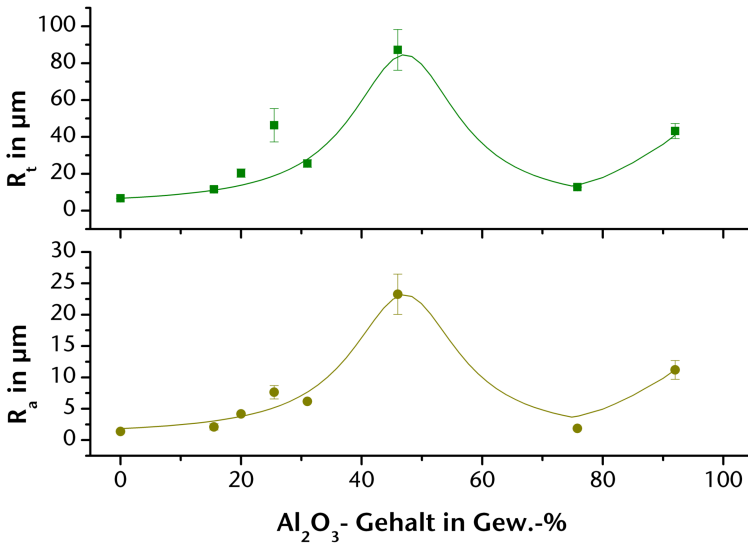
**Abbildung 5.20:** Dicke des hoch verdichteten oberen Teils einer Lage in Abhängigkeit vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt und der Irradianz

Generell nimmt die Dicke dieses Bereiches mit steigender Laserenergie unabhängig vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalt zu. Unter Berücksichtigung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehaltes zeigt sich ein stark progressiver Anstieg bei Konzentrationen oberhalb von 50 Gew.-%. Dieser Gesamtzusammenhang kann im wesentlichen mit zwei Materialparametern - einem optischen und einem thermischen - begründet werden. Als optischer Parameter wird der Emissionsfaktor beziehungsweise -grad in Betracht gezogen, der im Vergleich beider Materialien stark divergiert. So besitzt das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einen Wert von etwa 24 % während dessen  $\text{SiO}_2$  etwa 94 % der absorbierten Strahlung wieder emittiert. Dies führt dazu, dass mit abnehmendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalt im System die Energieverluste durch Emission von Strahlung ansteigen und weniger Wärme in die Tiefe geleitet werden kann. Der Einfluss der unterschiedlichen Streuung der Strahlung aufgrund der unterschiedlichen mittleren Korngrößen der Pulver kann vernachlässigt werden. Die Streucharakteristik der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikel (Mie- Parameter: 0,5) kann zwischen Mie- und Rayleigh angesiedelt und der  $\text{SiO}_2$ - Partikel der Rayleigh (Mie- Parameter: 3,3) zugeordnet werden [Vor02]. Mit steigendem Mie- Parametern wird die Strahlung vermehrt in Vorwärtsrichtung gestreut. Und auch die Relevanz der optischen Eindringtiefe von  $\text{CO}_2$ - Laserstrahlung ist sehr gering; sie liegt bei beiden Ausgangsmaterialien zwischen 3 und 10  $\mu\text{m}$  [Eng05, Ade95].

Als thermischer Parameter wird die Wärmeleitfähigkeit des Gesamtsystems herangezogen, die aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit steigender  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Konzentration zunimmt. Als Folge stehen tieferen Regionen einer Lage mehr Energie für Sintervorgänge zur Verfügung. Die dennoch erzielte bessere Stabilität der Proben bei niedrigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalten wird auf die niedrige Schmelztemperatur des Gesamtsystems zurückgeführt. Kleinere Partikel beginnen damit sehr früh in tieferen Regionen zu sintern und verbinden die Lagen miteinander.

Die Stabilität lasergesinteter Proben konnte auch mit der Oberflächenrauigkeit in Beziehung gesetzt werden. Wie bereits weiter oben erläutert, kommt es bei hohen Oberflächenrauigkeiten der lasergesinterten Lagen

zu einer Berührung mit der Rakel. Im ungünstigsten Fall werden die Lagen zerstört und der Prozess muss abgebrochen werden. Um dieses Phänomen zu quantifizieren, wurde die Rauheit in Abhängigkeit vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt bei konstantem Energieeintrag ermittelt. In **Abbildung 5.21** ist ersichtlich, dass sowohl der Mittenrauhwert  $R_a$  als auch die Rauhtiefe  $R_t$  eine Abhängigkeit vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zeigen.



**Abbildung 5.21:** Rauheitswerte in Abhängigkeit des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes bei einer Irradianz von  $300 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$

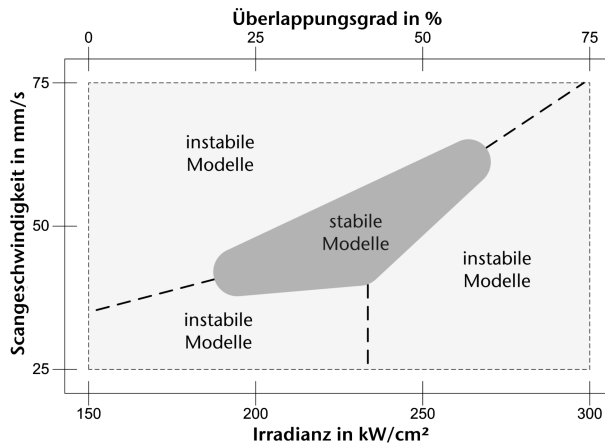
Die Regionen hoher Rauhwerte stimmen mit den Regionen instabiler Modelle überein. Im Bereich der stöchiometrischen Umsetzung zu Mullit sowie bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten unter 40 Gew.-% weisen die Proben niedrige Rauhwerte auf. Dieser Sachverhalt kann direkt mit der Menge an flüssigen Phasen während des Lasersintern begründet werden, weil durch das Erstarren einer Schmelze glatte Oberflächen entstehen. Es ist also davon auszugehen,



dass oberhalb von 40 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Oberfläche nicht vollständig aufgeschmolzen wird.

### 25 Gew.-% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 75 Gew.-% $\text{SiO}_2$

In dieser Komposition konnten besonders gute Sinterergebnisse erzielt werden, so dass die Proben bezüglich ihrer Mikrostruktur und Phasen genauer analysiert wurden. Außerdem konnte mit Hilfe von weiteren Laserparameterstudien ein Parameterbereich definiert werden, in dem die Generierung stabiler Modelle möglich war.



**Abbildung 5.22:** Schematische Auswertung der Laserparameterstudie im 25 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltenden Materialsystem

In **Abbildung 5.22** wird deutlich, dass nur ein kleiner Parameterbereich existiert, in dem die Generierung stabiler Modelle möglich ist. Der Instabilitätsbereich lässt sich in drei Regionen aufteilen, in denen instabile Modelle aus unterschiedlichen Gründen entstehen. Der Übergang von einer Instabi-

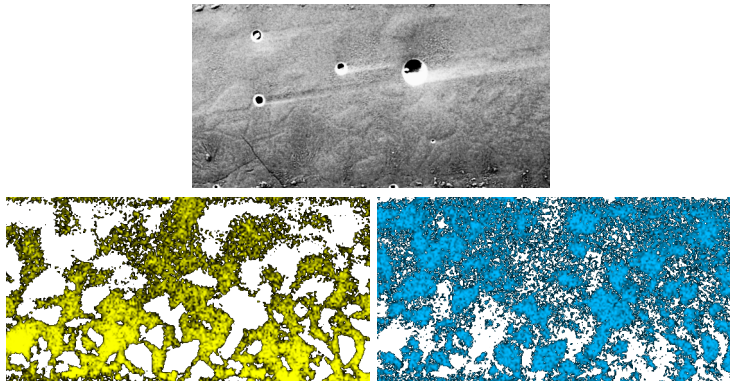
litätsregion zur anderen ist dabei fließend und wird im Schema durch eine gestrichelte Linie symbolisiert. Hohe Scangeschwindigkeiten in Kombination mit niedrigen Leistungsflussdichten führen zu instabilen Modellen, weil die einzelnen Lagen aufgrund ungenügender Sintertiefe delaminieren. In dieser Region ist der Energieeintrag zu gering, um die einzelnen Lagen zu versintern. Im Falle niedriger Scangeschwindigkeiten und kleiner bis mittlerer Irradianzen entstehen instabile Modelle durch lokale Riss- und Delaminationserscheinungen, die von hohen thermischen Spannungen hervorgerufen werden. Während dessen führen hohe Irradianzen je nach Scangeschwindigkeit zur Verdampfung von Material. Diese negativen Phänomene definieren nun den Bereich stabiler Modelle, in welchem diese ebenfalls jedoch nicht so stark auftauchen. Stabile Modelle konnten bei mittelhohen

- Irradianzen: 180 bis 270  $\frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$ ,
- Scangeschwindigkeiten: 35 bis 65  $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$  und
- Überlappungsgraden: 20 bis 60 %

hergestellt werden.

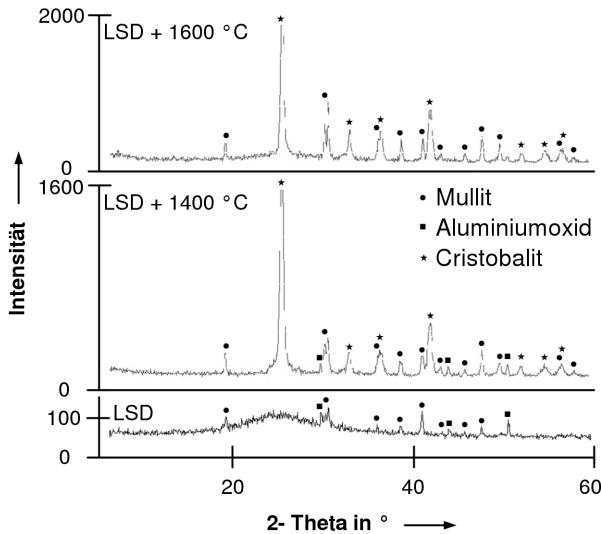
Die im vorgestellten Laserparameterbereich hergestellten stabilen Modelle werden im folgenden hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und Phasen weiter beschrieben. Jede lasergesinterte Lage kann in signifikante Bereiche eingeteilt werden. Flächige Elementscans an polierten Bruchflächen beispielsweise führen zu dem Resultat, dass im oberen Teil einer Lage mittlere und im unteren Teil hohe Si- Konzentrationen existieren; **Abbildung 5.23**. Die hohen Konzentrationen zeigen an- und ungeschmolzene  $\text{SiO}_2$ - Partikel an. Ein Al- Scan hingegen deutet eine in etwa gleichmäßige Al- Verteilung in der Lage an, wobei im unteren Teil einer Lage unveränderte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikel vorliegen. Im oberen Teil sind zwischen den gut zu lokalisierenden Ausgangspartikeln mittlere Al- Konzentrationen zu sehen, die mit den Orten mittlerer Si- Konzentrationen identisch sind. Dies lässt vermuten, dass eine

amorphe alumosilikatische Phase oder sogar kristalliner Mullit entstanden ist.



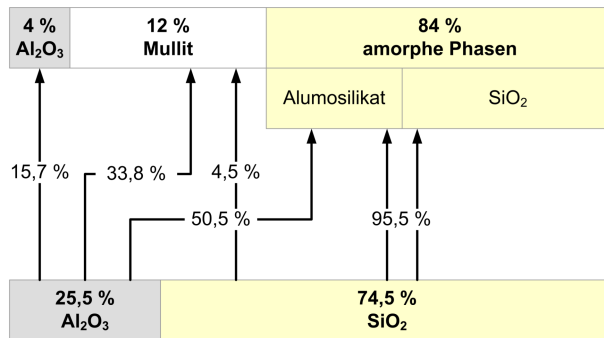
**Abbildung 5.23:** Ausschnitt einer Lage im Rasterelektronenmikroskop (oben) mit Al- (links unten) und Si-Flächenscans (rechts unten); 25.-Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Irradianz:  $900 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an lasergesinterten und thermisch nachbehandelten Proben bestätigen den beschriebenen Zusammenhang. Nach **Abbildung 5.24** weist die Probe aufgrund des stark diffus gestreuten Anteils eine amorphe Phase auf, was an dieser Stelle nur auf das eingesetzte amorphe  $\text{SiO}_2$  zurückgeführt werden kann. Es sei aber bereits erwähnt, dass auch ein amorphes Alumosilikat koexistieren kann. Daneben kann die Ausbildung einer Mullitphase während des Lasersinterns bestätigt werden. Zusätzlich wird ein Rest an kristallinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nachgewiesen. Werden die lasergesinterten Proben thermisch nachbehandelt, so verlieren sie ihre Amorphität mit steigender Sinter Temperatur. Das amorphe  $\text{SiO}_2$  wird durch Keimbildner wie dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den kristallinen Cristobalit überführt. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird zunehmend für die Bildung von Mullit aufgebraucht bis schließlich bei  $1600^\circ\text{C}$  kein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mehr vorhanden ist.



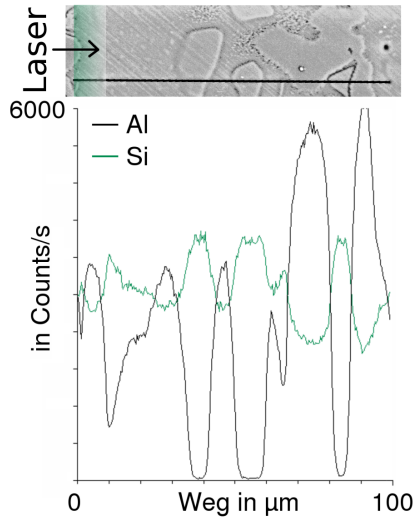
**Abbildung 5.24:** Röntgendiffraktogramme von einer nur laserbehandelten (unten) und von bei 1400 °C (Mitte) sowie 1600 °C (oben) im Ofen thermisch nachbehandelten LSD- Probe; 25.-Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ir-radianz:  $900 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$

Eine quantitative Phasenbestimmung ergab die in **Abbildung 5.25** dargestellten Zusammenhänge. Aufgrund des variablen Al/Si- Verhältnisses in Alumosilikaten konnte der Anteil an amorphem  $\text{SiO}_2$  im Alumosilikat nicht ermittelt werden. Der Großteil des eingesetzten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird für die Bildung der alumosilikatischen Schmelze verwendet. Aus der Schmelze scheidet nur eine geringe Menge an Mullit aus, so dass lediglich 4,5 Gew.-% an  $\text{SiO}_2$  reagiert. Der Rest verbleibt im Alumosilikat und in ungeschmolzenen Bereichen. Und auch das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird nicht vollständig verbraucht, 4 Gew.-% verbleiben im Ausgangszustand.



**Abbildung 5.25:** Quantitative Umsetzung der Ausgangsmaterialien im Laserprozess am Beispiel einer 25.-Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltenden Probe (Angaben in Gew.-%)

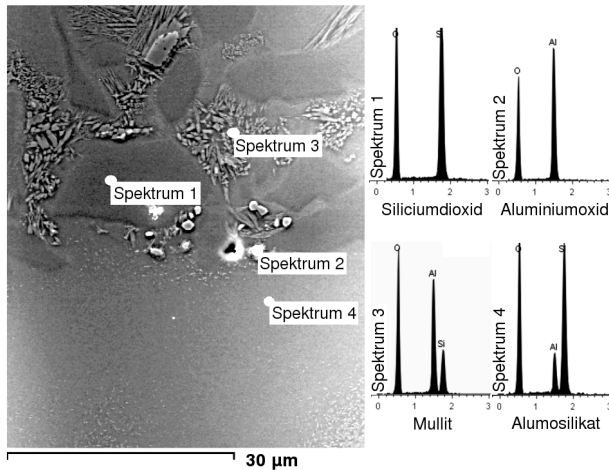
Das variable Al/Si- Verhältnis konnte mit Hilfe röntgenstrahlmikroanalytischer Untersuchungen nachgewiesen werden, siehe **Abbildung 5.26**. Mittlere und leicht schwankende Al- und Si- Konzentrationen wurden im stark aufgeschmolzenen Bereich (links im Bild) festgestellt. Das  $\text{SiO}_2$  wird hier vollständig geschmolzen und löst das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf. Ein amorphes alumosilikatisches Glas entsteht [Law00]. In tieferen Regionen einer Lage existieren  $\text{SiO}_2$ - Partikel, die nicht geschmolzen wurden, und Regionen mit einem hohen Al/Si- Verhältnis, die auf mullitisierte Bereiche hindeuten. Die bisher dargelegten Ergebnisse lassen sich anhand punktueller Elementscans konkretisieren. In **Abbildung 5.27** fällt auf, dass im unteren Teil einer Lage mehrere Phasen vorhanden sind. Die Ausgangsmaterialien liegen zum Teil unverändert vor. Als neu gebildete Phase kann Mullit direkt identifiziert werden. Mullit tritt dabei in nadelförmiger Gestalt auf, was für  $\text{SiO}_2$ - reiche Ausgangsmaterialien typisch ist [Sch05]. Die Nadeln wachsen stets entlang ihrer kristallographischen c- Achse [Men98, Dee97]. Der obere Teil einer Lage ist nur durch ein amorphes Alumosilikat gekennzeichnet, das durch ein variables Al/Si- Verhältnis gekennzeichnet ist.



**Abbildung 5.26:** Elementverteilungen in einer Lage entlang des markierten Weges; 25.-Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Irradianz:  $900 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  (WDX, Anschliff, HF geätzt)

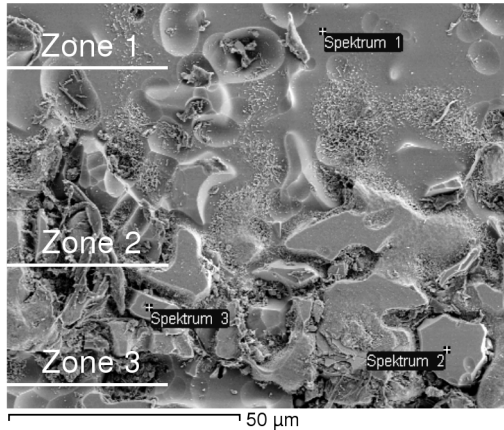
Das Gefüge einer Lage steht im direkten Zusammenhang mit der instantanen Temperaturverteilung. Es wird sowohl von dem Erwärmungs- als auch dem Abkühlungsvorgang beeinflusst und soll im folgenden anhand der **Abbildung 5.28** genauer diskutiert werden. Jede Lage lässt sich in drei signifikante Zonen unterteilen. Die Zone 1 erfährt während des Belichtens die höchste Temperatur. Sie befindet sich in der Nähe des Absorptionsbereichs der Laserstrahlung. Hier ist ausschließlich das amorphe Alumosilikat zu finden, welches durch Lösen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der  $\text{SiO}_2$ -Schmelze hervorgeht. Dieser Schmelzbereich reicht während des Belichtens sogar bis in den Übergangsbereich zwischen Zone 2 und 3. Die im Rasterelektronenmikroskop festgestellten mullitisierten Bereiche in Zone 2 rühren von der langsameren Abkühlung her. Die Zone 1 wird sehr schnell durch Konvektion und Strahlung abgekühlt, so dass der Zustand der Schmelze eingefroren

wird.



**Abbildung 5.27:** Übergangszone zweier Lagen mit punktuellen Elementscans; 25.-Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Irradianz:  $900 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  (REM, Anschliff, HF geätzt)

In tieferen Regionen - in Zone 2 - findet eine Abkühlung nur durch Wärmeleitung statt. Dadurch existieren hohe Temperaturen in Zone 2 über einen längeren Zeitraum, so dass Mullit aus der Schmelze in Regionen hoher Al-Konzentration in nadelförmiger Gestalt ausscheidet [Sch05]. Die Bildung von Mullit ist auf ein Lösungs- und Wiederausscheidungsprozess zurückzuführen, wobei die Mullitisierung vom Auflösen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Schmelze kontrolliert und begrenzt wird. Die Zone 3 ist in erster Linie durch unreaktierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und ungeschmolzene, größere  $\text{SiO}_2$ - Partikel charakterisierbar. Vereinzelt dringt die Schmelze in diese Zone aufgrund von Kapillarkräften vor, so dass auch hier während der Abkühlung Mullit kristallisiert; siehe auch **Abbildung 5.27**.



**Abbildung 5.28:** Lage mit den signifikanten Zonen und Absorption der Laserstrahlung in Zone 1; 25.-Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Irradianz:  $900 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  (REM, Bruch, HF geätzt)

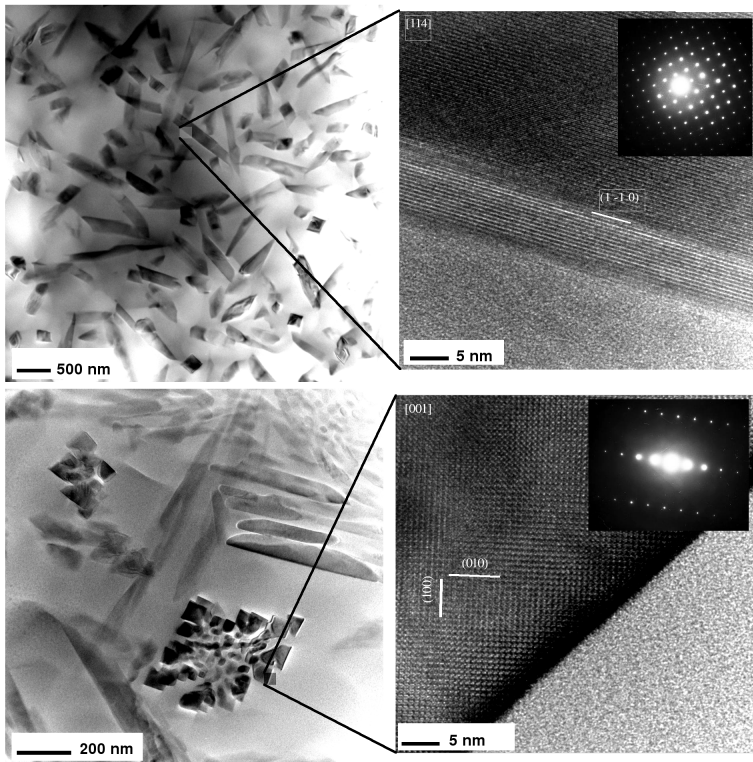
Der Vorgang der Mullitausscheidung aus der Schmelze konnte mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop bewiesen werden. Zu dem konnte der Mullit über exakte Abstandsmessungen der Atome und einem Vergleich mit bekannten Daten<sup>6</sup> eindeutig als  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ -Modifikation identifiziert werden. Diese beiden Sachverhalte werden in **Abbildung 5.29** (oben) photographisch beschrieben. Die ungeordnet vorliegenden naddelförmigen Mullitausscheidungen mit einem Länge-zu-Breite-Verhältnis zwischen 2,5 und 3,0 befinden sich demnach stets in einer alumosilikatischen Phase, was den Lösungs- und Wiederausscheidungsmechanismus unterstreicht.

Eine thermische Nachbehandlung einer lasergesinterten Probe im Ofen unter Luft bei  $1400^\circ\text{C}$  verändert die Morphologie des Mullits durch die Ver-

<sup>6</sup>JCPDS- Karten- Nr.: 15-0776



einigung einzelner Kristalle und Kornwachstum, **Abbildung 5.29** (unten). Die Mullitnadeln zeigen das typische Gitter in der a/b- Ebene [Hei06] und werden von der amorphen alumosilikatischen Phase umgeben.



**Abbildung 5.29:** Mullitausscheidungen in einer lasergesinterten (oben) und in einer lasergesinterten sowie thermisch in Luft bei 1400 °C nachbehandelten Probe, Einschübe: Elektronendiffraktogramme; 25.- Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Irradianz:  $900 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  (HRTEM)

### 5.1.3 Prototypen und ihre Eigenschaften

Eine Auswahl an Prototypen in den entwickelten Laser- und Materialsystemen ist in **Abbildung 5.30** gezeigt. Aufgrund der relativ dicken Schichten von  $100\text{ }\mu\text{m}$  entstehen bei stark gekrümmten Formen Stufen. Die niedrige Wärmeleitfähigkeit von  $\text{SiO}_2$  ermöglicht sehr scharfkantige Prototypen bei Verwendung von reinem  $\text{SiO}_2$ . Dies wird besonders bei dem gezeigten Hohlrotor deutlich. Dennoch darf die Wärmeleitung des Materials insbesondere für die Fertigung präziser Prototypen nicht vernachlässigt werden.

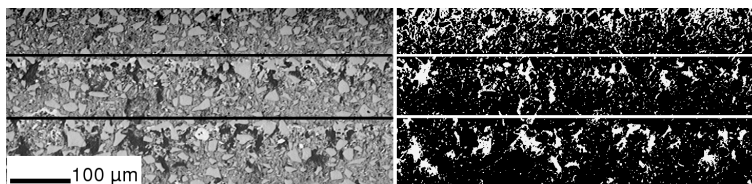


**Abbildung 5.30:** Prototypen: Hohlzahn (25 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Vollzahn, dreigliedrige Brücke und Hohlrotor ( $\text{SiO}_2$ )

Die Eigenschaften lasergesinterter Modelle wurden im 25 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltenden Materialsystem an Biegestäben ermittelt. Diese sind in **Tabelle 5.1** zusammengefasst.

**Tabelle 5.1:** Eigenschaften lasergesinterter Biegestäbe

Eigenschaft	Dimension	Größe
Sinterdichte	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$2,13 \pm 0,07$
Sinterdichte	% TD	86 bis 92
offene Porosität	%	$12,02 \pm 1,95$
maximale Porengröße	$\mu\text{m}$	35

**Abbildung 5.31:** Ausschnitt einer lasergesinterten Probe mit einer Porosität von etwa 11 %; 40 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Irradianz:  $560 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ , Porositätshervorhebung (rechts), (LIM, Anschliff)

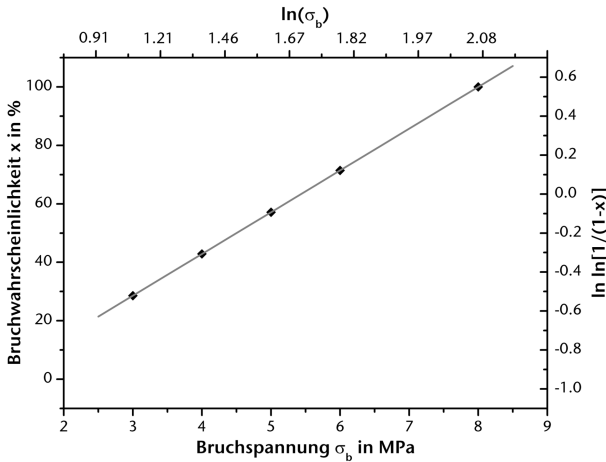
Die Proben weisen eine verhältnismäßig hohe Sinterdichte nach dem Laserprozess auf, die zwischen 86 und 92 % der theoretischen Dichte (TD) variiert. Im Vergleich zu den Ergebnissen von Krause, der mit Prozeßan Werten von etwa 50 % ermittelte [Kra02], stellt dies eine erhebliche Steigerung dar. Durch thermisches Nachbehandeln im Ofen bei  $1600^\circ\text{C}$  konnten die Bauteile auf bis zu 96 % TD nachverdichtet werden. Nach dem Lasersintern existieren geschlossene Poren mit einem maximalen Durchmesser von  $35 \mu\text{m}$ . Mit den Ergebnissen der hydrostatischen Wägung wurde eine offene Porosität von etwa 12 % errechnet. Dieser Wert konnte auch mit Hilfe eines optischen Analyseverfahrens bestätigt und als Gesamtporosität identifiziert werden, **Abbildung 5.31**.

Die Biegefestigkeit lasergesinterter Proben ist in **Abbildung 5.32** graphisch gezeigt. Es wird deutlich, dass nur wenige Proben getestet werden konnten. Die Biegefestigkeit fällt für diese Proben sehr gering aus und kann mit der Verteilungsfunktion für die Bruchwahrscheinlichkeit  $F$

$$F = [1 - P_u] \cdot 100 \% \quad (5.2)$$

$$= \left[ 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{5,52 \text{ MPa}}\right)^{4,02}} \right] \cdot 100 \%$$

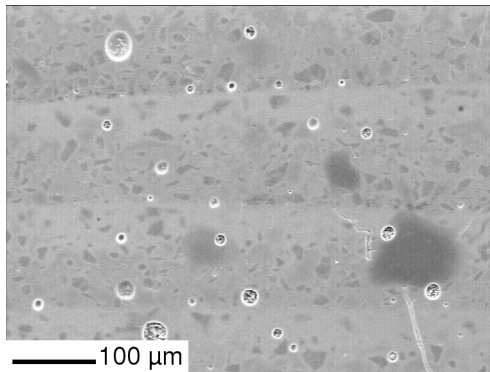
ausgedrückt werden; mit  $P_u$  der Überlebenswahrscheinlichkeit. Wie in **Gleichung 5.2** ersichtlich beträgt die Normierungsspannung  $\sigma_0$  5,52 MPa und der Weibullmodul  $m$  4,02.



**Abbildung 5.32:** Weibullauftragung der Drei- Punkt- Biegefestigkeitswerte; Biegestäbe mit 25 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die ermittelten Weibullparameter sind sehr niedrig und der Weibullmodul deutet auf eine starke Streuung hin. Die niedrige Festigkeit ist auf die

Vielzahl an Defekten zurückzuführen. In **Abbildung 5.33** ist eine raster-elektronenmikroskopische Aufnahme einer lasergesinterten Probe zu sehen, die durch zufällig verteilte Poren und einigen Rissen gekennzeichnet ist. Spannungsspitzen, die vorwiegend an den Porengrenzen unter Belastung induziert werden [Boc98], treten bei den LSD- Bauteilen bereits bei niedrigen Spannungen auf und führen schnell zum Versagen.



**Abbildung 5.33:** 4 Lagen eines Biegestabes mit Gefügedefekten wie Poren und Risse; 25 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Irradianz:  $900 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  (REM, Anschliff, HF geätzt)

Die Bruchfestigkeiten poröser Bauteile werden, wie beispielsweise in [Pha88] beschrieben, in empirischen oder semi-empirischen Modellen mit der Porosität und den theoretischen Festigkeitswerten in Beziehung gesetzt. Ein solcher Ansatz konnte für die hier behandelten Körper aufgrund der fehlenden Phasenreinheit nicht überprüft werden.

## 5.1.4 Prozessoptimierungen

### 5.1.4.1 Schichtauftrag

Ursprünglich wurden die Dispersionen über ein unter Druck stehendes Behälter zu der Rakel transportiert. Diese Strategie eignet sich nur für sehr gut abgestimmte rheologische Systeme und führt darüberhinaus zu einer ungenauen Förderung. Daher wurde der Dispersionstransport durch den Einsatz verschiedener Pumpensysteme, eine Schneckenextruderpumpe der Firma Netzsch Mohnopumpen GmbH (Waldkraiburg, Deutschland) des Typs 3NDP08 und eine Schlauchdruckpumpe Ecoline VC-280 von ISMA-TEC (Wertheim-Mondfeld, Deutschland) in Kombination mit Schläuchen der Tygon ST MF- Serie (ISMATEC), getestet und verbessert. Besonders gleichmäßige Schichten konnten mit der Netzsch- Pumpe erzielt werden. Dieses Pumpensystem ermöglicht ein nahezu gleichmäßiges Fördern der Dispersion. Die abrasiven Dispersionen führten jedoch nach geringen Laufzeiten zu Zerstörungen des Dichtungssystems. Daraufhin wurde der geschlossene Pumpkreislauf einer Schlauchdruckpumpe bevorzugt. Systembedingt werden hiermit die Dispersionen pulsierend gefördert. Aus diesem Grund musste zur Gewährleistung homogener Schichten ein etwas größeres Schlickerdepot vor der Rakel geschaffen werden. Der Strömungsquerschnitt wurde bei weniger stabilen Dispersionen von 3,2 mm auf 6,4 mm erweitert, weil durch die Scherung je nach Stabilität der Dispersion eine Separation von Feststoff und Lösungsmittel auftrat. In diesem Fall waren eine Verstopfung des Schlauches und ein Prozessabbruch die Folge. Mit einem Strömungsquerschnitt von 6,4 mm wurde die Pumpe im unteren Drehzahlbereich mit 50 bis 75 Umdrehungen pro Minute<sup>7</sup> betrieben.

Der Hohlrakel besteht aus zwei zusammengeschraubten Metallplatten, die eine metallische Schablone zur Definition des Strömungsquerschnittes fixieren. Die neue V- förmige Geometrie der Schablone ermöglicht einen gleichmäßigeren Dispersionsfluss in der Rakel. Ursprünglich wurde der Spalt

---

<sup>7</sup>entspricht einer Potentiometereinstellung von 15 bis 20 %

über Gummieinlagen am Rand der Rakel eingestellt. Aufgrund von Turbulenzen traten hiermit große Geschwindigkeitsunterschiede in der Rakel auf, was durch das thixotrope Verhalten einiger Dispersionen leicht zu Verstopfungen führte.

#### 5.1.4.2 Trocknung

Ergänzend zur Trocknung der aufgetragenen Lagen durch die beheizte Arbeitsplatte wurde ein keramischer Infrarot- Flächenstrahler SHTS der Firma Elstein- Werk M. Steinmetz GmbH & Co. KG (Northeim, Deutschland), der die Lagen von oben mit einer Wellenlänge von 2 bis 10  $\mu\text{m}$  bestrahlt, eingeführt. Der Strahler wurde im Teillastbereich mit einer Oberflächentemperatur von etwa 500 °C betrieben und aus prozesstechnischen Gründen unter einem Winkel von 45 ° zur Arbeitsplatte angeordnet. Die Trocknung der Lagen läuft mit Hilfe des Elstein- Strahlers schneller und vor allem gleichmäßiger ab. Trocknungsrisse konnten so besser vermieden werden, sofern die Temperaturdifferenz zwischen der Unterseite und Oberseite einer Lage nicht zu groß gewählt wurde. Bei sehr hohen Temperaturen an der Oberfläche einer Lage verdampfte das Wasser schnell und Delaminationserscheinungen traten auf.

#### 5.1.4.3 Automatisierung

Zur Gewährleistung konstanter Randbedingungen wurde eine Automatisierung des LSD- Prozesses angestrebt. Subjektive Fehler wie ein zu frühes oder zu spätes Starten der Suspensionsförderung oder unterschiedliche Trocknungszeiten werden vermieden und ermöglichen reproduzierbare Sinterergebnisse. Die Vielzahl an abzustimmenden Geräten führte zur Entwicklung eines LabView- Programms, dass den gesamten Prozess kontrolliert und, ähnlich wie in [Eng05] beschrieben, ein Modul für eine spätere Laserleistungsregelung enthält, **Abbildung 5.34**. Über die Bedienoberfläche des Programms hat der Anwender die Möglichkeit die Anzahl der Schichten vor der er-

**TU Clausthal**  
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe

Ver-Schicht arbeiten Laser-Schicht Leistung manuell Scanner

V-Anzahl 0 V-Anzahl 0 Laser-Schicht 1 Laser-Schicht 1

V-Anzahl 0 V-Anzahl 0 Laser-Schicht 1 Laser-Schicht 1

Konfigurationsname aktuell Datenname 3\_FILASERDATEN Speicherfehler

The graph displays two data series over a time period from 0 to 1000 seconds. The left y-axis represents Temperature (Temp. °C) ranging from 0 to 2000. The right y-axis represents Performance (Leistung %) ranging from -100 to 100. The temperature curve (blue) starts at 0, rises to 1000 at 200s, to 1600 at 400s, to 1800 at 600s, and to 2000 at 800s. The performance curve (red) starts at 0, rises to 100% at 200s, to 100% at 400s, to 100% at 600s, and to 100% at 800s.

Regelungszakte

Zeit	T-ist	T-soll	Leistung in %
0	0	0	0
10	0	0	0
20	0	0	0
30	0	0	0
40	0	0	0
50	0	0	0
60	0	0	0
70	0	0	0
80	0	0	0
90	0	0	0
100	0	0	0

Daten speichern  
Daten speichern

Programm  
Ende

R. Götke 5/2006

SC fertig 1 SC fertig 2  
F0,00 F1,05  
Daten auto. Temp.-Mess.  
speichern deaktiviert

LASER Start

Titel °C  
T-soll °C  
LASERLEISTUNGswall %

Zeit

current time

00:00:00.000

00:MM:YYYY

Regelungszakthler

0

LASER an

L-Schicht

1

Temp. soll °C

Temp. ist °C

Laserleistung (soll) in %

Laserleistung (manuell) in %

Port0

Port1

Fehler Port1

Fehler Scanner fertig

Fehler Roboter write

Fehler Roboter read

Regelparameter

Kp=0,1

0,300

T=0,411 (0,2)

0,10

Time=2\*Tu (10,00)

0,00

Zeitakt (sek)

0,00

Genese I (94000)

90000

Stagnessie Y

1

Integriert

0,00

Array

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

Initialisieren 65232

error IO out

status code

source

4-1073807343

error out

status code

source

4-1073807343

error out

status code

source

4-1073807343

error out

status code

source

4-1073807343

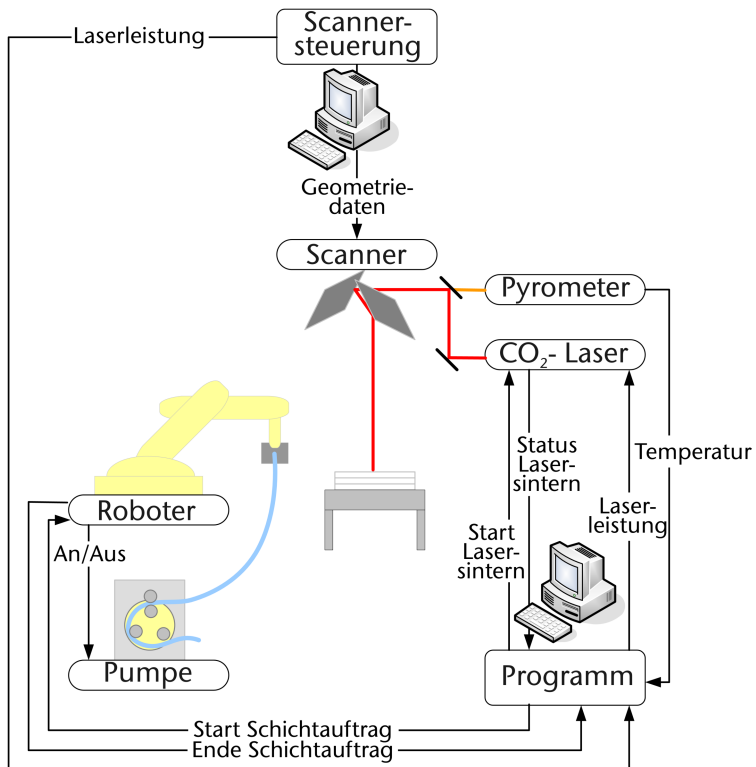
error out

status code

source



sten Lasersinterung und die Anzahl der zu sinternden Schichten festzulegen. Die Laserleistung kann zum einen im LabView- Programm oder in der Scannersoftware manuell eingegeben werden. Des weiteren ermöglicht das Programm die Regelung der Oberflächentemperatur. Die mit Hilfe eines Pyrometers bestimmte Temperatur wird dabei als Stellgröße für die prozessintegrierte Leistungsregelung mit einem PID- Regler verwendet. Die hardwareseitige Lösung der Temperaturregelung wird in **Kapitel 5.1.4.4** detailliert erläutert.



**Abbildung 5.35:** Prozessschema mit Informationsflüssen

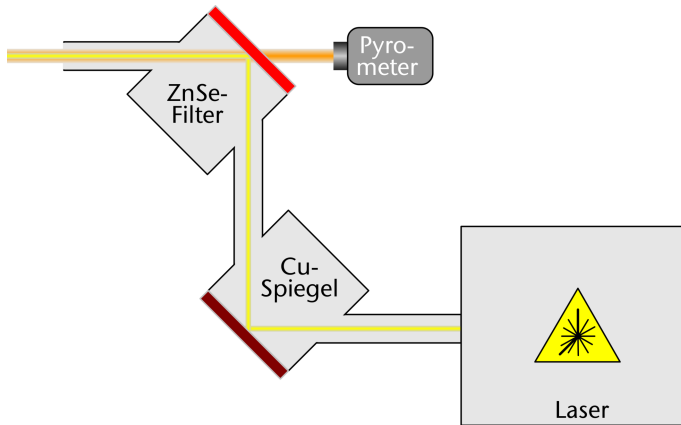
Für einen automatisierten Prozessablauf musste eine Kommunikation der Geräte untereinander eingerichtet werden, die in **Abbildung 5.35** schematisiert gezeigt ist. Der Roboter als Werkzeug zur Schichtgenerierung kommuniziert mit dem LabView- Programm und der Pumpe. Das Ein- und Abschalten der Pumpe ist in das Bewegungsmuster des Roboters integriert und ist damit ortsabhängig. Sobald der Schichtauftrag und eine bestimmte Trocknungszeit abgearbeitet sind, wird ein Signal an das Programm gesendet. Eine exakte geometrische Abbildung ist nur durch eine zeitliche Synchronisation von Laser und Scanner möglich. Daher wird der Lasersinterprozess von einem zweiten PC, auf dem die Scanner- Software läuft, eingeleitet. Das Tastverhältnis zur Vorgabe der Laserleistung wird dabei nicht direkt von der Scanner- Software an den Laser übermittelt, sondern durch einen externen Schaltkreis geleitet. Dieser wird von dem LabView- Programm überwacht und kann je nach Einstellung in der Bedienoberfläche das Tastverhältnis neu modulieren. Schließlich wird das Beenden des Lasersinterprozesses mit einem Signal an den Roboter bestätigt und der Algorithmus wird neu gestartet.

#### 5.1.4.4 Temperaturregelung

Die pyrometrische Temperaturerfassung muss aufgrund der schnellen Bewegung des kleinen Laserspots - ähnlich wie in [Bab99] beschrieben - durch den Scanner erfolgen. Da das Scannersystem mit einem VarioScan zur Nachführung des Fokusses in der vertikalen Achse kombiniert ist, wurde das Pyrometer des Typs KT15 von Heitronics (Wiesbaden, Deutschland) dahinter angebracht. Der Gang der Laserstrahlung ist in **Abbildung 5.36** schematisiert.

Der Laserstrahl wird nach dem Austritt aus dem Lasersystem zweimal umgelenkt, bevor er in das Scannersystem eintritt. Dies geschieht zum einen durch einen planen Kupferspiegel und zum anderen durch einen für CO<sub>2</sub>-Strahlung undurchlässigen GaAs- Filter. Das Pyrometer ist hinter diesem

Filter parallel zur Strahlachse des VarioScans installiert und misst die von der Probe reflektierte Strahlung. Die spektrale Empfindlichkeit des Pyrometers ist auf das Transmissionsspektrum des Filters abgestimmt und liegt zwischen  $2,0$  und  $2,7 \mu\text{m}$ . Der VarioScan ist mit ZnSe- Linsen realisiert, die eine Transmissivität von etwa  $70 \%$  im Wellenlängenbereich von  $1$  bis  $15 \mu\text{m}$  aufweisen.

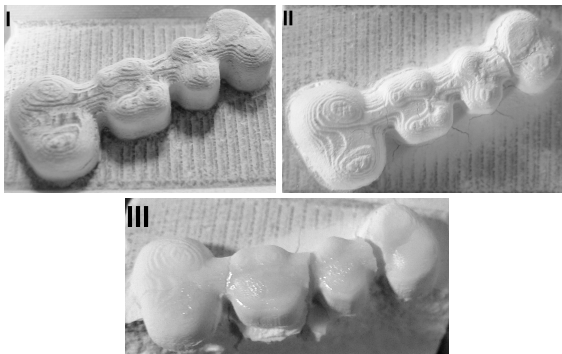


**Abbildung 5.36:** Schematische Darstellung des Strahlengangs (Draufsicht)

## 5.2 LSS- Verfahren

### 5.2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - System

Das oberflächliche Lasersintern von grünen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Proben führt zu den gleichen Phänomenen, wie sie bereits im LSD- Verfahren beschrieben wurden. So führt die oberflächennahe Absorption der  $\text{CO}_2$ - Laserstrahlung in Verbindung mit der sehr niedrigen Wärmeleitfähigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu derart hohen Temperaturen an der Oberfläche, dass das Material an die Grenzen seiner Thermoschockbeständigkeit gelangt. Als Folge entstehen Risse, die sich während der Abkühlung noch verstärken. In **Abbildung 5.37** werden die Probleme in der Verarbeitung reiner  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Bauteile im LSS- Verfahren deutlich.

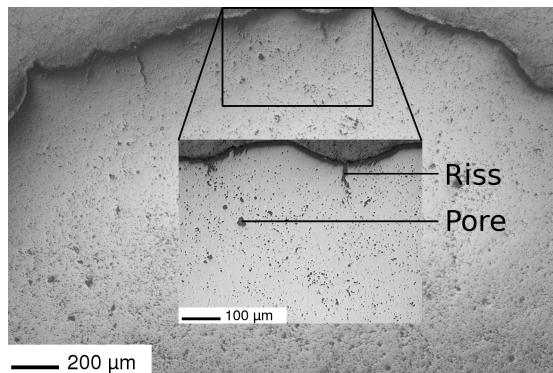


**Abbildung 5.37:** Dreigliedrige Brücke aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im grünen (I), leicht (II) und stark (III) angesinterten Zustand

Es ist eine aus einem isostatisch gepressten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Block herausgearbeitete dreigliedrige Brücke im Grün- und Weisszustand zu sehen, bei welcher sich trotz einer großflächigen Bestrahlung oberhalb von etwa 30 W ( $25 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ ) Risse ausbildeten.

Ein sukzessives, langsames Erhöhen der Laserleistung (10 bis 300 W) zur

Minimierung von thermischen Spannungen und ein analog zum Aufheizen gestaltetes Abkühlprogramm verringerte zwar die Rissanzahl, führte aber trotzdem zu instabilen Bauteilen. Die dennoch auftretenden Risse können zum einen auf die beim Sintern stattfindende Schwindung zurückgeführt werden. In tieferen und benachbarten, nicht bestrahlten Regionen sintert das Material nicht und stört die sinternden Bereiche. Es entstehen Zugspannungen, die die Zugfestigkeit des Materials überschreiten und Risse hervorrufen. Zum anderen ruft die niedrige Thermoschockbeständigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch bei dieser Belichtungsstrategie Schädigungen hervor.



**Abbildung 5.38:** Lasergesinterte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Probe, Absorptionszone oben; 30 W, 230 s (LIM, Anschliff)

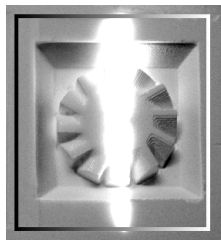
In **Abbildung 5.38** ist ein Ausschnitt eines im Laserprozess entstandenen Bruchstücks einer dentalen dreigliedrigen Brücke zu sehen. Die Brücke wurde mit dem Laser langsam erwärmt und abgekühlt. Sintertiefen von 1 bis 2 mm wurden nur durch relativ langes Bestrahlen (zirka 4 Minuten) realisiert, wobei das Gefüge ausgehend von der bestrahlten Oberfläche eine abnehmende Dichte, erkennbar an der Porenanzahl und -größe, aufweist. Der Dichtegradient ist im Vergleich zu kurz belichteten Oberflächen trotz

der geringen Wärmeleitfähigkeit aber aufgrund der langen Bestrahlungsdauer klein. Dies führt zu dem Schluss, dass eine vergleichsweise homogene Temperaturverteilung vorherrschte. Daher sind im Inneren keine Risse zu sehen. Die dennoch erkennbaren Risse an der Oberfläche sind auf den Abkühlungsprozess zurückzuführen.

Die Oberflächen sehr dicht gesinterter Bereiche weisen nach der Laserbehandlung eine gelbe Farbe und eine glatte Beschaffenheit auf. Eine Röntgenbeugungsanalyse bestätigt den Erhalt der eingesetzten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase.

### 5.2.2 $\text{SiO}_2$ - System

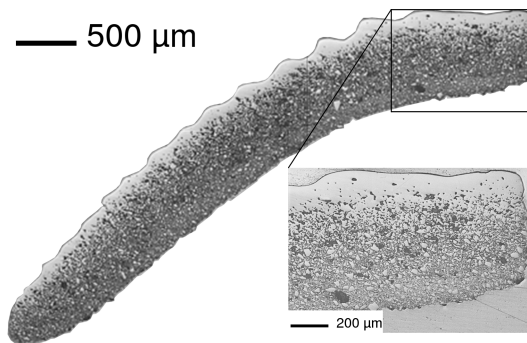
Eine Laserbehandlung von amorphem  $\text{SiO}_2$  führt zu dichten, glasigen Oberflächen [Eng05]. Viskoses Fließen begünstigt den Sintermechanismus während der kurzen Wechselwirkungszeiten zwischen Material und Laser. Aufgrund dessen werden besonders gut definierte Bauteile über einen breiten Laserparameterbereich möglich.



**Abbildung 5.39:** Eindimensionales, senkrecht belichtes einer gefrästen Außenkontur eines Rotors durch schnelle Oszillation des Laserstrahls

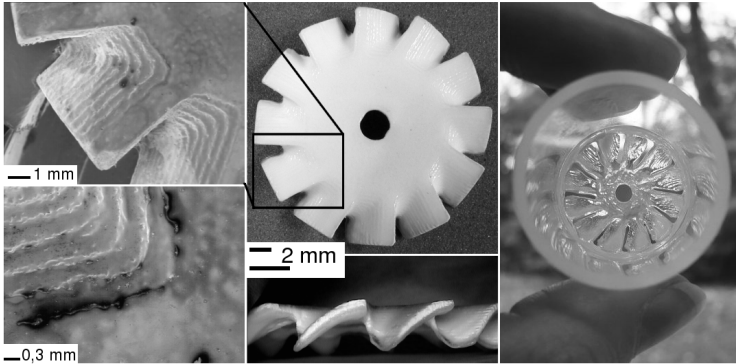
Generell wurden aufgrund der Komplexität der angefertigten Geometrien eine das Bauteil einschließende, rechteckörmige Fläche belichtet, **Abbildung 5.39**. Diese Vorgehensweise gewährleistet durch eine konstante Scanvektortlänge gleichbleibende Sinterbedingungen. Sie trägt aber den Nachteil in

sich, dass auch zum Bauteil nicht zugehörige Bereiche lasergesintert, im ungünstigsten Fall mit dem eigentlichen Bauteil verbunden werden und in einem weiteren Prozess zu entfernen sind. Daher wurden die CAD- Daten einfacher Bauteile, die ausschließlich senkrecht bestrahlt werden sollten, so erstellt, dass das Bauteil auf eine Art Sockel gelagert ist. Im Laserprozess wird der Sockel nicht belichtet und das Bauteil kann von den angrenzenden, lasergesinterten Regionen im Ultraschallbad getrennt werden.



**Abbildung 5.40:** Querschnitt eines Rotors aus  $\text{SiO}_2$  (LIM, An-schliff)

In **Abbildung 5.40** sind lichtmikroskopische Aufnahmen eines Rotorblatts zu sehen, dessen äußere Oberfläche sehr dicht versintert ist und transparent erscheint. Der sich darunter befindende, nicht direkt bestrahlte sondern ausschließlich durch Wärmeleitung, [Sch04(1), Sch04(2)], angesinterte Bereich lässt sich im Ultraschallbad nicht entfernen. Er ist drei bis fünfmal so dick wie der dicht versinterte Bereich und kann durch direktes Belichten in einem zweiten Laserprozess nachverdichtet werden. Im verglasten Bereich sind einige Poren beziehungsweise Blasen zu sehen, die für das verwendete Materialsystem typisch sind und deren Entstehung ausführlich in [Eng05] diskutiert wird.



**Abbildung 5.41:** Einseitig belichteter Rotor (Mitte) mit Vergrößerungen im Rasterelektronenmikroskop (links) und zweiseitig belichteter sowie mit konventionellem Quarzglas lasersinterter Stator (rechts)

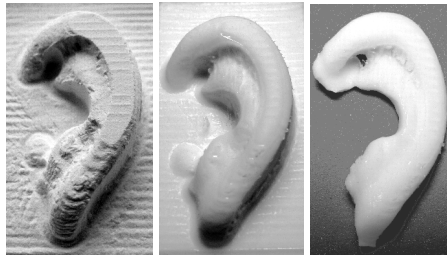
Die keramischen Grünkörper schwinden während der Laserbestrahlung nicht lateral sondern nur in der vertikalen Richtung [Gah06(2), Sch04(2)]. Die Schwindung ist direkt proportional zur Sinterdichte und wird von der Temperaturverteilung im Bauteil bestimmt. Da sich ein orthogonal zur Oberfläche ausbildender Temperaturgradient einstellt, schrumpft das Material nur in vertikaler Richtung. Dieser Sachverhalt wird in **Abbildung 5.41** deutlich, wenn die im Fräsprozess generierten Stufen betrachtet werden. Die Zeichen des schichtweisen Materialabtrags sind im Rasterelektronenmikroskop noch zu erkennen, wurden aber durch die Laserbestrahlung geglättet. Die Abbildung zeigt auch einen Stator, der unter Beibehaltung der Form mit einem großen  $\text{CO}_2$ -Laserspot vollständig dicht und auf ein konventionell hergestelltes Quarzglasrohr durch lokales Erwärmen seines Flansches mit einem kleinen  $\text{CO}_2$ -Laserspot gesintert wurde.

Ein geometrieabhängiges Bewegen des Bauteils mit einem Roboter unter ei-



nem Laserstrahl zur Sicherstellung konstanter Prozessbedingungen und homogener Bauteile stellt eine optimale Lösung dar, scheiterte jedoch an einer fehlenden Schnittstelle zwischen CAD- Maschine und Robotersteuerung. Folglich waren stark gekrümmte Außenkonturen nur in mehreren Belichtungsschritten vollständig zu erreichen. Die hierbei mit belichteten, nicht mehr zum Bauteil gehörenden Regionen mussten manuell in einem Nachbehandlungsschritt entfernt werden.

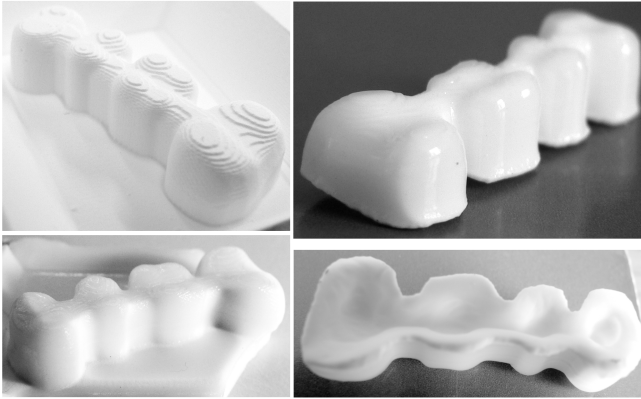
Die **Abbildung 5.42** zeigt die Entstehung eines Prototyps angefangen beim gefrästen Grünkörper, über den lasergesinterten Weisskörper bis hin zum fertigen Bauteil.



**Abbildung 5.42:** Produkte im LSS- Verfahren; Grünkörper (links), lasergesintertter Körper (Mitte), nachbehandelter Prototyp (rechts)

Die bisher erläuterten Prototypen wurden mit Hilfe eines kleinen Brennflecks in relativ langen Zeiten (2 bis 3 Minuten) lasergesintert. Daher ist die Verwendung eines großen Laserspots kombiniert mit einem Galvano- Scanner dann von Vorteil, wenn geringe thermische Spannungen induziert und höhere Bauteildicken generiert werden sollen. Bei Verwendung von  $\text{SiO}_2$  entstehen anders als mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  massive sowie rissfreie Bauteile in kurzen Behandlungszeiten, was beispielsweise in **Abbildung 5.43** anhand einer dreigliedrigen dentalen Brücke sichtbar wird. Alle fünf Seiten der Brücke wurden mit 260 und 330 W je 14 s lang belichtet. Anschließend wurden

die nicht zum Bauteil gehörenden lasergesinterten Bereiche abgetrennt.



**Abbildung 5.43:** Dreigliedrige, dentale Brücke: gefräster Grünkörper (oben rechts) und lasergesintert Körper (Irradianz:  $1 \times 3,64 \frac{\text{kJ}}{\text{cm}^2}$ ,  $1 \times 4,62 \frac{\text{kJ}}{\text{cm}^2}$ )

### 5.2.2.1 Laserparameterstudien

Anknüpfend an die Arbeit von Engler sollte der funktionelle Zusammenhang zwischen den Laserparametern und der Sintertiefe experimentell erörtert werden. Schließlich wird im LSS- Verfahren die dritte Dimension des Bauteils im Laserprozess definiert und muss zur Fertigung präziser Bauteile exakt eingestellt werden.

Der fokussierte Laserstrahl wird sehr schnell verfahren und erwärmt unter makroskopischer Sicht einen eindimensionalen Bereich bei einer Scanfrequenz

$$f_s = \frac{v}{|\vec{s}|} \quad (5.3)$$

mit  $v$  der Scangeschwindigkeit und  $\vec{s}$  dem Scanvektor, siehe auch **Ab-**

**bildung 5.39.** Die untersuchten Scanfrequenzen betrugen somit 40 und 400 Hz. Wird die Scanfrequenz mit dem Abstand der Laserspuren  $h$  mathematisch verknüpft, so folgt die Liniengeschwindigkeit

$$v_L = h \cdot f_s, \quad (5.4)$$

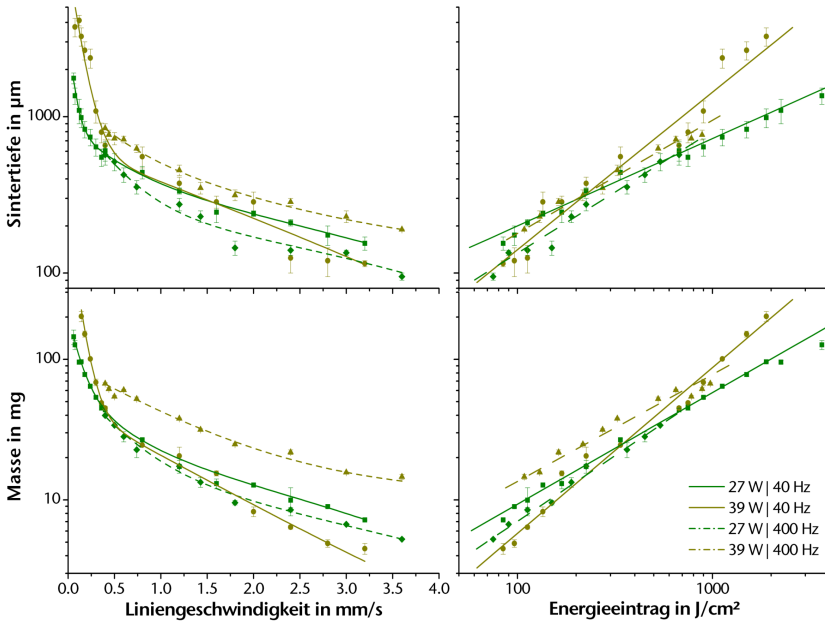
die neben der Energiedichte, **Gleichung 5.1**, als Belichtungsparameter zwischen 0,4 und  $3,6 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$  analysiert wurde und indirekt proportional zur Belichtungszeit ist.

In **Abbildung 5.44** sind die Ergebnisse der Sintertiefen- und Massenbestimmungen zusammengefasst. Im allgemeinen konnte in Abhängigkeit von der Liniengeschwindigkeit ein hyperbolischer Zusammenhang ermittelt werden, wobei die Masse und die Sintertiefe proportional zu  $\sqrt{\frac{1}{v}}$  sind. Für die Masse und Sintertiefe gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten aufgrund

$$m = \rho \cdot A \cdot s, \quad (5.5)$$

mit  $\rho$ ,  $A$ ,  $s$  der spezifischen Dichte, der belichteten Fläche, der Sintertiefe. Die Unterschiede zwischen den ausgewerteten Größen Masse und Sintertiefe können mit der etwas ungenaueren Messung der Sintertiefe erklärt werden. Die Messergebnisse liegen prinzipiell in einem schmalen Ergebnisbereich bei niedrigen Liniengeschwindigkeiten beziehungsweise Energieeinträgen und divergieren zunehmend bei Erhöhung dieser Einflussgrößen. Dies wird besonders in den Zusammenhängen zwischen Masse und Liniengeschwindigkeit deutlich und zeigt, dass bei hohen Liniengeschwindigkeiten und somit kurzen Belichtungszeiten die Oberflächentemperatur maßgeblich von der Laserleistung bestimmt wird. Die sehr hohe Laserleistung in Höhe von 39 W in Kombination mit der niedrigen Scanfrequenz von 40 Hz stellt eine extreme Parameterkombination dar und bewirkt bei hohen Liniengeschwindigkeiten die leichtesten Bauteile. Bei dieser Parameterkombination dominiert das Sublimieren von Material. Das Material überspringt den flüssigen Zustand und geht direkt in den gasförmigen über. Stattdessen wird

mit niedrigen Liniengeschwindigkeiten durch die damit verbundenen hohen Oberflächentemperaturen über lange Verweilzeiten Material geschmolzen. Ein Teil der flüssigen Phase verdampft. Dies erklärt die stark von der Liniengeschwindigkeit abhängenden Ergebnisse.



**Abbildung 5.44:** Dicke (Sintertiefe) und Masse als Funktion der Liniengeschwindigkeit und des Energieeintrags bei verschiedenen Laserleistungen und Scanfrequenzen

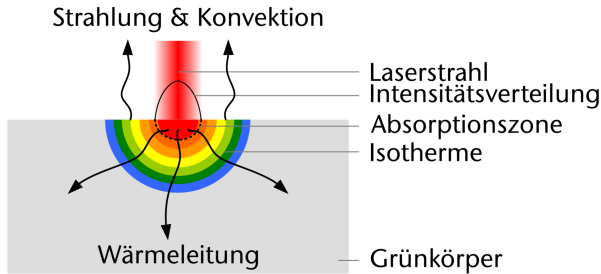
In [Rai02] ist ein berechneter Temperaturverlauf im Fokus eines  $\text{CO}_2$ - Laserstrahls als Funktion der Bestrahlungsdauer gezeigt. Der Temperaturanstieg ist bei Bestrahlungszeiten oberhalb von etwa einer Sekunde nur noch gering. Dies trifft auch für die hier erläuterten Versuche zu und begründet

die stärker divergierenden Messergebnisse bei hohen Liniengeschwindigkeiten beziehungsweise kurzen Belichtungszeiten. Darüber hinaus kann damit auch der Einfluss der Scanfrequenz beschrieben werden, weil bei moderaten Laserleistungen (z.B. 27 W) und niedrigen Scanfrequenzen lokal höhere Temperaturen aufgrund der längeren Materialwechselwirkungszeit induziert werden.

Die nicht reflektierte sondern absorbierte Strahlungsenergie wird an der Oberfläche des Scherbens in Wärme umgewandelt und zum Teil in die Tiefe geleitet. Der Rest der absorbierten Energie geht durch Konvektion und Strahlung verloren, **Abbildung 5.45**. In Abhängigkeit der Materialeigenschaften und als Folge des bewegten Laserstrahls ergibt sich real eine instationäre Temperaturverteilung, die im direkten Zusammenhang mit den ermittelten Sintertiefen steht. Der Wärmestrom nimmt dabei mit  $\sqrt{t}$  ab und ist proportional dem Wärmeeindringkoeffizienten  $\sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot c}$  [VDI91]. Es folgt folgender funktioneller Zusammenhang für den in die Tiefe geleiteten Wärmestrom

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \sqrt{\frac{4 \cdot \lambda \cdot \rho \cdot c}{\pi \cdot t}} \cdot (\vartheta_L - \vartheta_0) \\ &= \frac{2 \cdot \lambda}{\sqrt{\pi \cdot a \cdot t}} \cdot (\vartheta_L - \vartheta_0) \\ &= \frac{\lambda}{\delta_{\text{therm.}}} \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot (\vartheta_L - \vartheta_0) \end{aligned} \quad (5.6)$$

mit  $a$ ,  $c$ ,  $t$ ,  $\delta_{\text{therm.}}$ ,  $\lambda$ ,  $\vartheta$  der Temperaturleitfähigkeit, der spezifischen Wärmekapazität, der Zeit, der thermischen Eindringtiefe, der Wärmeleitfähigkeit, der Temperatur. Die Indizes 0 und L bezeichnen den Zustand vor und während der Laserbehandlung.



**Abbildung 5.45:** Energiebilanz nach Absorption (schematisch)

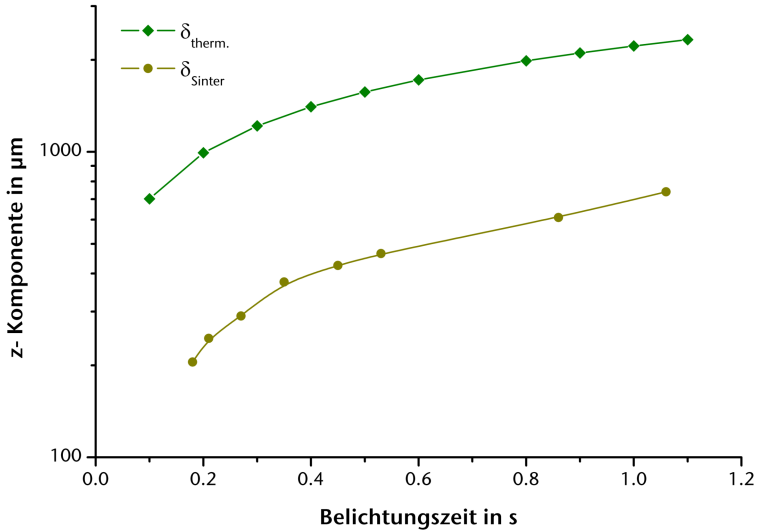
Die experimentell ermittelten Sintertiefen und die beispielsweise in [Bue94] definierte thermische Eindringtiefe,

$$\delta_{\text{therm.}} = \sqrt{4 \cdot a \cdot t}, \quad (5.7)$$

können direkt miteinander in Beziehung gesetzt werden. In **Abbildung 5.46** kommt die Ähnlichkeit der Kurvenverläufe beider Größen klar zum Ausdruck. Der quantitative Unterschied beider Kurven wird durch die hohen Sintertemperaturen keramischer Materialien bedingt und gemäß

$$\Delta\delta = \delta_{\text{therm.}} - \delta_{\text{Sinter}} \quad (5.8)$$

mathematisch formuliert.  $\Delta\delta$  sinkt mit steigender Bestrahlungszeit, da zum einen die Oberflächentemperatur gegen ihren Maximalwert strebt und sich zum anderen eine von der Zeit abhängende Temperaturverteilung in der Schicht einstellt.



**Abbildung 5.46:** Berechnete thermische Eindringtiefe  $\delta_{\text{therm.}}$  für eine mittlere Temperatur von  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  und experimentell ermittelte Sintertiefe  $\delta_{\text{Sinter}}$  als Funktion der Belichtungszeit

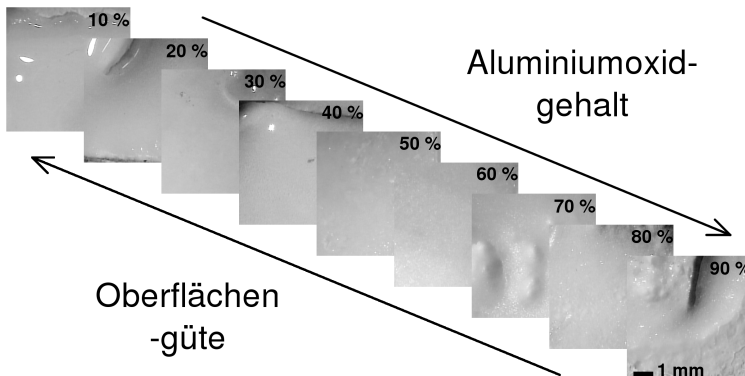
### 5.2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - System

Die lasergesinterten Grünkörper, bestehend aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Anteil, wiesen im Vergleich zum LSD- Verfahren aufgrund der schonenderen Laserbehandlung bessere Eigenschaften auf. Delaminationserscheinungen oder eine verstärkte Rissausbildung wurden nicht beobachtet. Die besten Ergebnisse konnten mit einem scanbaren Rohstrahl<sup>8</sup> eines 3 kW  $\text{CO}_2$ - Lasers erreicht werden, der in Kombination mit einer hohen Scangeschwindigkeit eine gleichmäßige Erwärmung der gesamten zu belichtenden

<sup>8</sup>Durchmesser = 15 mm

Fläche garantierte. Auf diese Art und Weise wurden thermische Spannungen minimiert und die Grünkörper bis zu einer Tiefe von 0,5 bis 1,0 mm homogen versintert.

Die Laserbehandlung ruft mikrostrukturelle Veränderungen hervor, die neben den ablaufenden Sintermechanismen auch auf Phasentransformationen beruhen. Zur Klärung dieser Fragestellung wurde eine systematische Studie anhand von schlickergegossenen Grünkörpern durchgeführt, deren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt sukzessive von 10 auf 90 Gew.-% in 10 Gew.-%-Schritten erhöht wurde.



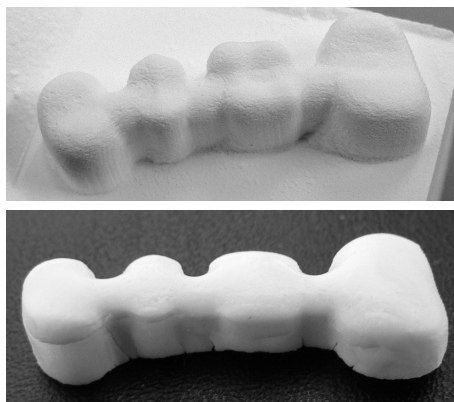
**Abbildung 5.47:** Videomikroskopische Aufnahmen der lasergesinterten Oberflächen

Bereits während der Laserbehandlung waren Unterschiede in den Mischungsvarianten erkennbar. So traten unter Erhöhung des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes zunehmend Verdampfungserscheinungen auf, weil der Schmelzpunkt des Gesamtsystems sinkt; siehe Phasendiagramm **Abbildung 4.5**. Makroskopisch sichtbare Poren an der Oberfläche von Proben bis zu einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 30 Gew.-% entstehen durch das starke Verdampfen von Material aus der Schmelzphase. Der hohe Anteil an flüssiger Phase bei niedrigen



$\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalten führt nach der schnellen Abkühlung zu glatten, glänzenden Oberflächen, **Abbildung 5.47**. Die Oberflächengüte nimmt mit zunehmendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalt ab, weil der Anteil an flüssiger Phase sinkt. Daneben erscheinen bei niedrigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalten starke Krümmungen in der Oberfläche, die auf das Benetzungsverhalten der niedrigviskosen Schmelze zurückzuführen sind.

Den besten Kompromiss aus Rauigkeit und Krümmung stellt die Komposition mit 50 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dar. Hier ist die Oberfläche nicht gekrümmt und noch ausreichend Schmelzphase vorhanden, um eine geschlossene Oberfläche zu erzeugen. In dieser Komposition konnte eine dreigliedrige Brücke mit einem Energiedichte von  $1,2 \frac{\text{kJ}}{\text{cm}^2}$  hergestellt werden, **Abbildung 5.48**. Zugspannungen, die auf das aus Geometrie Gründen erforderliche mehrmalige Belichten jeder Seite zurückzuführen sind, induzieren an wenigen Stellen Risse. Die Oberfläche weist die weiter oben bereits beschriebene Charakteristik auf.



**Abbildung 5.48:** Dreigliedrige dentale Brücke im grünen (oben) und lasergesinterten (unten) Zustand, 50 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

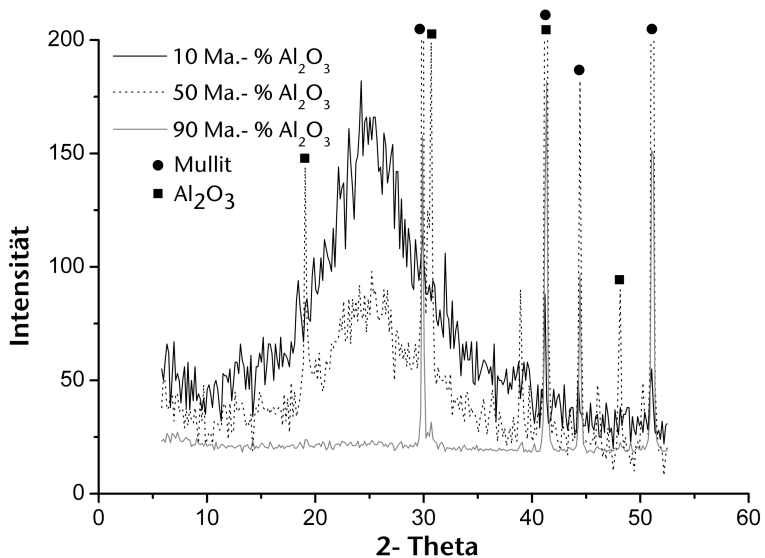
### 5.2.3.1 Mikrostruktur und Phasen

Aufgrund der positiven Lasersinterergebnisse wurde der Schwerpunkt weniger auf die Fertigung komplexer geometrischer Formen, sondern eher auf die Analyse der ausgeprägten Gefüge, gelegt, was im folgenden genauer erörtert wird.

In Abhängigkeit des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehaltes werden nach der Laserbehandlung unterschiedliche Mikrostrukturen beobachtet. Ersichtlich wird dies in **Tabelle 5.2**, in der die Ergebnisse lichtmikroskopischer Untersuchungen an Anschliffen der Proben zusammengefasst sind. Bei Betrachtung der Aufnahmen fallen Poren auf, die verschieden geformt sind und nach [Tri06] während der Laserbehandlung unvermeidbar sind. Die Porenform ändert sich mit zunehmendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalt beziehungsweise Abnahme der Flüssigphasensinterung von sphärisch auf unregelmäßig. Die sphärischen Poren entstehen im vorliegenden Fall nach [Eng05] durch thermisches Reboil und können im  $\text{SiO}_2$ - reichen System auch als Blasen bezeichnet werden. Thermisches Reboil tritt meist dann auf, wenn eine Schmelzphase bei hohen Temperaturen existiert. Die bereits besprochenen hohen Verdampfungerscheinungen der  $\text{SiO}_2$ - reichen Systeme bestätigen diese Bedingung, bei der sich die Löslichkeitsgrenzen chemisch gelöster Gase mit der Temperatur ändern und bei Übersättigung zum Reboil führen. Das in [Eng05] weiter vertiefte mechanische Reboil wird nicht beobachtet, weil die Blasen überwiegend gleichverteilt vorliegen. Die sphärische Form begründet sich durch die Minimierung der freien Oberflächenenergie. Die unregelmäßigen Poren hingegen sind typisch für Vorgänge wie das Festphasensintern [Thi02], was mit zunehmendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalt eine dominierende Rolle einnimmt.

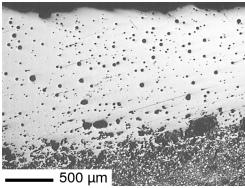
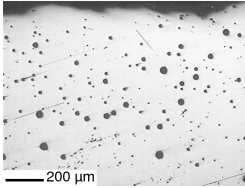
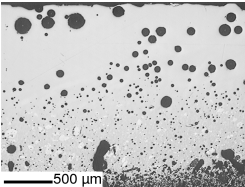
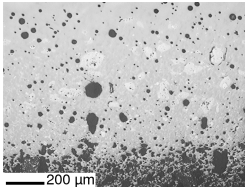
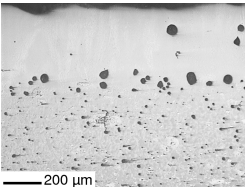
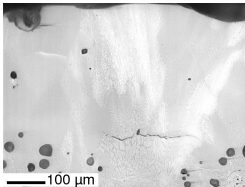
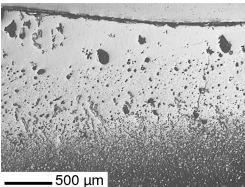
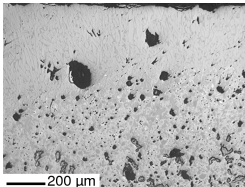
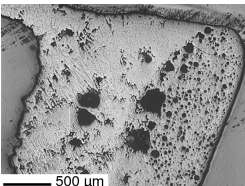
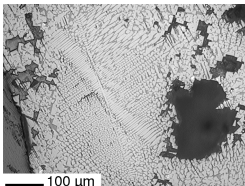
Das Sinterverhalten äußert sich auch in der Kristallinität beziehungsweise in den nach dem Laserprozess existierenden Phasen. In **Abbildung 5.49** sind drei Röntgendiffraktogramme zusammengefasst, die eine Zunahme der Kristallinität wiedergeben. So ist in der mit 10 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  versetzten Komposition neben geringen Anteilen an kristallinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der höchste

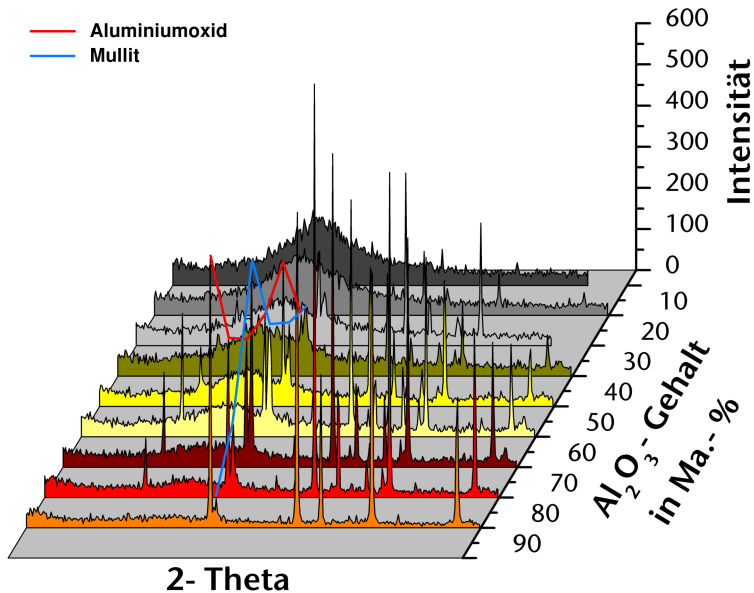
Anteil an amorpher Phase erkennbar. Identisch wie im LSD- Verfahren wird ein Teil des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der  $\text{SiO}_2$ - Schmelze gelöst und eine alumosilikatische Phase gebildet. Ab einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Anteil von etwa 30 Gew.-% ist gemäß **Abbildung 5.50** eine Mullitphase nachweisbar, die bis zu dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Anteil von 70 Gew.-% ansteigt und dann wieder abnimmt. Die durch das Phasendiagramm, **Abbildung 4.5**, gegebenen Zusammenhänge erklären dieses Phänomen.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  werden bei etwa 75 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stöchiometrisch zu Mullit umgesetzt, so dass in diesem Mischungsbereich der niedrigste  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalt vorliegt. Oberhalb der stöchiometrischen Umsetzung sinkt der Mullitanteil unter hoher Zunahme des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehaltes stark ab.



**Abbildung 5.49:** Ausgewählte Röntgendiffraktogramme lasergesinterter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ - Mischungen

**Tabelle 5.2:** Mikrostruktur lasergesinterter Proben in Abhängigkeit vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalt; Irradianz:  $1,2 \frac{\text{kJ}}{\text{cm}^2}$  (LIM, Anschliffe)

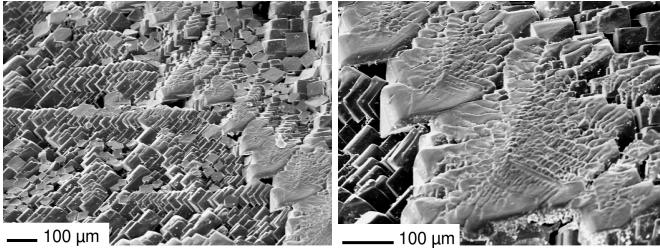
Komposition	
10 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	 
30 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	 
50 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	 
70 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	 
90 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	 



**Abbildung 5.50:** Röntgendiffraktogramme der lasergesinterten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ - Mischungen

Die Ursache für dieses Verhalten ist in den Sintermechanismen zu suchen. Während des Laserprozesses wird bei den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - reichen Kompositionen nur ein sehr geringer Anteil an flüssiger Phase gebildet. Die Festphasensinterung dominiert und die fast ausschließlich auftretenden Diffusionsvorgänge limitieren die Bildung von Mullit in den kurzen Wechselwirkungszeiten zwischen Material und Laserstrahlung. Die Variante mit nur 10 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  zeigt im Lasersinterprozess vielmehr ein starkes Kornwachstum. Diese Beobachtung machten auch Lee und Zum Gahr, die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Proben mit einem  $\text{CO}_2$ - Laser behandelten [Lee92]. Des weiteren fanden sie dendritische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Strukturen, wie sie in der Vergrößerung in **Tabelle 5.2** und in **Abbildung 5.51** ebenfalls zu sehen sind. Die Dendriten entstehen, sobald die

Schmelze durch die hohen Abkühlraten abgeschreckt wird. Die Größe und Ordnung der Dendriten ist dabei eine Funktion der Abkühlrate. Die funktionellen Zusammenhänge sind ausführlich in [Li02] dargestellt.



**Abbildung 5.51:** Dendritische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strukturen in  $\text{SiO}_2$ -armen Kompositionen nach der Laserbehandlung; Irradianz:  $1,2 \frac{\text{kJ}}{\text{cm}^2}$  (REM, Bruch)

## 6 Ausblick

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die vorgestellten neuartigen Rapid Prototyping Prozesse zur Herstellung glasiger oder keramischer Bauteile eine spezifische Kombination von Ausgangsmaterialien erfordern. Diese Materialien müssen ebenso auf den Lasersinterprozess abgestimmt sein, wie die Ausgangsstoffe der konventionellen Keramik und Glasproduktion über lange Zeit an die Bedürfnisse und Möglichkeiten der Ofenprozesse angepasst wurden. Es wurden die ersten Schritte auf einem Weg unternommen, von dessen weiterem Verlauf eventuell neue keramische Materialien mit neuen Eigenschaften erwartet werden können.

Der Schichtauftrag mit einem Roboter stellt eine wesentliche Schwachstelle des additiven Prozesses dar. Die Schichtdicken sind zur Fertigung homogener dichter Keramiken auf die optische Eindringtiefe der Laserstrahlung zu reduzieren. Nur so können Delaminationserscheinungen, wie sie häufig in den additiven Formgebungsverfahren auftreten, minimiert oder ganz vermieden werden.

Ein schnelles Verdichten von Keramiken aber auch Metallen ist nur durch Schmelzen der Partikel möglich, da diese Materialien im Gegensatz zu Polymeren erst bei Erreichen des Schmelzpunktes viskoses Fließen zeigen. Diese Tatsache wurde in dieser Arbeit ausführlich bestätigt und ist bei zukünftigen Lasersinterversuchen zu berücksichtigen. Zur Gewährleistung von Schmelzphasen ist eine exakte Temperaturkontrolle notwendig. Darüber hinaus eröffnet eine Temperaturregelung beziehungsweise -regelung vielfältige Möglichkeiten thermische Spannungen zu reduzieren oder sogar komplexe Phasen wie beispielsweise Hydroxylapatit, der sich oberhalb von 1300 °C zersetzt, während der Laserbehandlung zu erhalten.





# Literaturverzeichnis

- [Bar63] A. S. Barker J. *Infrared lattice vibrations and dielectric dispersion in corundum*. Phys. Rev., 132(4):1474 – 1481 [1963]
- [Ade95] Aden M.; Kreutz E.W.; Voss A. *Weight loss of alumina and zirconia targets during PLD*. J. Phys. D: Appl. Phys., 28:2595 – 2599 [1995]
- [All69] Allen L.H.; Matijevic E. *Stability of Colloidal Silica I. Effect of Simple Electrolytes*. J. Colloid Interf. Sci., 31:287 – 296 [1969]
- [Alm04] Alm B. *Keramische Massen für den Niederdruckspritzguss zur Herstellung von Komponenten für die Mikroverfahrenstechnik*. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau [2004]
- [Ass03] Assmann B.O. *Herstellung hochgenauer Prototypen mittels Fräsen als quasi-generativem Rapid- Prototyping- Verfahren*. Dissertation, Universität Duisburg- Essen [2003]
- [Bab99] Baber J.; Laukötter R.; Raether F. *Temperaturmessung zur Prozeßkontrolle bei der Laserbearbeitung keramischer Dünnschichten*. Tagungsband zur Werkstoffwoche 1998, Oberflächentechnik, Werkstoff- Informationsges., 9:49 – 54 [1999]
- [Ber04] Bertsch A.; Jiguet S.; Renaud P. *Microfabrication of ceramics components by microstereolithography*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 14:197 – 203 [2004]
- [Boc98] Boccaccini A.R. *Influence of stress concentration on the mechanical property-porosity correlation in porous materials*. J. Mater. Sci. Let., 17:1273 – 1275 [1998]

- [Bou92] Bourell D.L.; Marcus H.L.; Barlow J.W.; Beaman J.J. *Selective Laser Sintering of Metals and Ceramics*. Int. J. Pow. Met., 28(4):369 – 381 [1992]
- [Bra04] Braun M. *Beitrag zur physikalisch- chemischen Charakterisierung funktionalisierter SiO<sub>2</sub>- Oberflächen am Beispiel der thermodynamischen und infrarotspektroskopischen Eigenschaften von Silan- und Phenylgruppen auf Aerosil*. Dissertation, Technische Universität Chemnitz [2004]
- [Bue94] Buerhop C. *Glasbearbeitung mit Hochleistungslasern*. Dissertation, Universität Erlangen-Nrnberg [1994]
- [Coo99(2)] Cooper A.G.; Kang S.; Kietzmann J.W.; Prinz F.B.; Lombardi J.L.; Weiss L.E. *Automated fabrication of complex molded parts using Mold Shape Deposition Manufacturing*. Materials and Design, 20(2/3):83 – 89 [1999]
- [Cum87] Cumberland D.J.; Crawford R.J. *The Packing of Particles*. Elsevier [1987]
- [Das03] Das S. *Physical Aspects of Process Control in Selective Laser Sintering of Metals*. Advanced Engineering Materials, 5:701 – 711 [2003]
- [Dee97] Deer W.; Howie R.A.; Zussman J. *Rock-forming minerals*, Bd. 2. Geological Society Publishing House [1997]
- [Eng05] Engler S. *Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von hochreinen Kieselglastiegeln*. Dissertation, Technische Universität Clausthal [2005]
- [Esc01] Eschl J. *Die mechanischen Eigenschaften von Stereolithographiematerialien während der Aushärtung*. Dissertation, Universität Stuttgart [2001]

- [Fis01] Fisher M.L.; Colic M.; Rao M.P.; Lange F.F. *Effect of Silica Nanoparticle Size on the Stability of Alumina/Silica Suspensions*. J. Am. Ceram. Soc., 84(4):713 – 718 [2001]
- [Fra05] Frahm H. *Eigenschaften und Rheologie von Siliciumdioxid- und Zeolithdispersionen*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel [2005]
- [Gah06(1)] Gahler A.; Günster J.; Heinrich J.G. *Direct Laser Sintering of  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  Dental Ceramic Components by Layer-Wise Slurry Deposition*. J. Am. Ceram. Soc., 89(10):3076 – 3080 [2006]
- [Gah06(2)] Gahler A.; Kawanowa H.; Schwertfeger F.; Günster J.; Heinrich J.G. *Three-Dimensional Laser Surface Sintering of  $SiO_2$  Green Bodies*. Int.J. Appl. Ceram. Technol., 3(5):331 – 335 [2006]
- [Ger89] German R.M. *Particle Packing Characteristics*. Metal Powder Industries Federation [1989]
- [Gri96(4)] Griffin C. *Rapid prototyping of structural ceramic components using selective laser sintering*. Materials Technology, 11:48 – 49 [1996]
- [Gri96(1)] Griffith M.J.; Halloran J.W. *Free form fabrication of ceramics by Stereolithography*. Journal of the American Ceramic Society, 79:2601 – 2608 [1996]
- [Gri96(2)] Griffith M.J.; Mumm D.R.; Marshall D.B. *Rapid prototyping of functional ceramic composites*. American Ceramic Society Bulletin, 75(7):65 – 68 [1996]
- [Gri94] Griffith M.L.; Halloran J.W. *Ultraviolet curable ceramic suspensions for stereolithography of ceramics*. Manuf. Sci. Eng., 2:529 – 534 [1994]

- [Gri96(3)] Griffith M.L.; Halloran J.W. *Free form fabrication of ceramics via stereolithography*. Journal of the American Ceramic Society, 79:2601 – 2608 [1996]
- [Goe00] Görke R.; Krause T.; Günster J.; Ries C.; Heinrich J.G. *Laser Assisted Sintering of Porcelain*. In: J. P. Sing, N. A. Bansal, K. Niihara (eds.): *Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses and Composites III*. Ceramic Transactions, 108:91 – 96 [2000]
- [Gue03] Günster J.; Engler S.; Heinrich J.G. *Forming of Complex Shaped Ceramic Products via Layer-wise Slurry Deposition*. European Ceramic Society Bulletin, 1:25 – 28 [2003]
- [Hac97] Hackley V.A.; Paik U.; Kim B.H.; Malghan S.G. *Colloidal processing of silicon nitride with poly(acrylic acid). I. Adsorption and electrostatic interactions*. J. Am. Ceram. Soc., 80:1781 [1997]
- [Hac98] Hackley V.A.; Texter J. *Ultrasonic and Dielectric Characterization Techniques for Suspended Particulates*. Am. Ceram. Soc., (S. 191) [1998]
- [Hal00] Halloran J.W.; Griffith M.; Chu T. *Stereolithography resin for rapid prototyping of ceramics and metals*. United States Patent 6,117,612 [2000]. Regents of the University of Michigan, (Ann Arbor, USA)
- [Har06] Harimkar S.P.; Samant A.N.; Khangar A.A.; Dahotre N.B. *Prediction of solidification microstructures during laser dressing of alumina-based grinding wheel material*. J. Phys. D: Appl. Phys., 39:1642 – 1649 [2006]
- [Heg98] Heger K. *Oberflächenfunktionalisierung synthetischer Kie-selsäuren: Beitrag zur Erzeugung und Charakterisierung von*

- Silan- und Phenylgruppen auf Siliciumdioxidoberflächen.* Dissertation, Technische Universität Chemnitz [1998]
- [Hei06] Heinrich J.G.; Gahler A.; Günster J.; Schmücker M.; Zhang J.; Jiang D.; Ruan M. *Microstructural evolution during direct laser sintering in the  $Al_2O_3$ -  $SiO_2$  system.* J. Mater. Sci. (in press), X: ? – ? [2006]
- [Her93] Herziger G.; Loosen P. *Werkstoffbearbeitung mit Laserstrahlung.* Carl Hanser Verlag München Wien [1993]
- [Heu03] Heule M.; Vuillemin S.; Gauckler L.J. *Powder-Based Ceramic Meso- And Microscale Fabrication Processes.* Adv. Mater., 15(15):1237 – 1245 [2003]
- [Hil95] Hill R.; Wood D. *Apatite-mullite glass-ceramics.* J. Mater. Sci.: Materials in Medicine, 6:311 – 318 [1995]
- [Hin98] Hinczewski C.; Corbel S.; Charier T. *Stereolithography for the fabrication of ceramic three-dimensional parts.* Rapid Prototyping Journal, 4:104 – 111 [1998]
- [Hof03] Hofmann M.P. *Physikalische Charakterisierung von Calciumphosphat- Pulvern zur Einstellung von Prozessparametern für die Herstellung von Knochenzement.* Dissertation, Julius- Maximilian- Universität Würzburg [2003]
- [Hul86] Hull C. *Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography.* United States Patent 4,575,330 [1986]
- [VDI91] Ingenieure V.D. *VDI- Wärmeatlas*, Bd. 6. VDI Verlag [1991]
- [Jal04] Jal P.K.; Patel S.; Mishra B.K. *Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions.* Talanta, 62:1005 – 1028 [2004]

- [Jia99] Jiang X.N.; Sun C.; Zhang X. *Micro-stereolithography of 3D complex ceramic microstructures and PZT thick films on Si substrate*. ASME MEMS, 1:67 – 73 [1999]
- [Kao99] Kao J.H. *Process planning for additive/subtractive freeform fabrication using medial axis transform*. Dissertation, Stanford University [1999]
- [Ker05] Kerler T. *In-vitro-Untersuchung zum Einfluss der Verblendkeramik auf die Bruchfestigkeit von Zirkoniumdioxidrestaurationen*. Dissertation, Universität München [2005]
- [Kim98] Kim D.J.; Kim H.; Lee J.K. *Dependence of the rheological behaviour of electrostatically stabilized alumina slurries on pH and solid loading*. J. Mat. Sci., 33(11):2931 – 2935 [1998]
- [Kim02] Kim J.; Paik U.; Jung Y.; Katoh T.; Park J. *The Stability of Nano Fumed Silica Particles and Its Influence on Chemical Mechanical Planarization for Interlayer Dielectrics*. Jpn. J. Appl. Phys., 41(7A):4509 – 4512 [2002]
- [Klo97] Klocke F.; Wirtz H. *Selective laser sintering of ceramics*. Laser assisted Net shape Eng., 2:589 – 596 [1997]
- [Kni03(1)] Knitter R.; Bauer W. *Ceramic microfabrication by rapid prototyping process chains*. Sādhanā, 28(1 & 2) [2003]
- [Kni03(2)] Knitter R.; Bauer W.; Göhring D. *Microfabrication of ceramics by rapid prototyping process chains*. Journal of Mechanical Engineering Science, 217:41 – 51 [2003]
- [Koh85] Kohlrausch F. *Praktische Physik*, Bd. 2. B.G. Teubner [1985]
- [Kon05] Kong D.; Ying S.; Yang H.; an S. Wei H.L.; Wang J. *Preparation of Dense Mullite Ceramics through Gelcasting of Alumina*

- Slurry Dispersed in Silica Sol.* J. Adv. Eng. Mater., 7(8):746 – 750 [2005]
- [Kos02] Kosmulski M.; Hartikainen J.; Mączka E.; Janusz W.; Rosenholm J.B. *Multiinstrument Study of the Electrophoretic Mobility of Fumed Silica.* Anal. Chem., 74:253 – 256 [2002]
- [Kra02] Krause T. *Lasersintern von Porzellan.* Dissertation, Technische Universität Clausthal [2002]
- [Kru91] Kruth J.P. *Material Ingress Manufacturing by Rapid Prototyping Techniques.* CIRP Annals, 40:603 – 614 [1991]
- [Kru05] Kruth J.P.; Mercelis P.; Naerenbergh J.V. *Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting.* Rap. Prot. J., 11(1):26 – 36 [2005]
- [Kru01] Kruth J.P.; Wang X.; Laoui T.; Froyen L. *Lasers and Materials in Selective Laser Sintering.* Laser Assisted Net Shape Engineering, 3:3 – 24 [2001]
- [Lan90] Lane D.W. *The optical properties and laser irradiation of some common glasses.* J. Phys. D: Appl. Phys., 23:1727 – 1734 [1990]
- [Lar97] Larson I.; Drummond C.J.; Chan D.Y.C.; Grieser F. *Direct Force Measurements Between Silica and Alumina.* Langmuir, 13:2109 [1997]
- [Law00] Lawrence J.; Li L. *Effect of laser induced rapid solidification structures on adhesion and bonding characteristics of alumina/silica based oxide to vitreous enamel.* Mater.Sci. and Technol., 16:220 – 226 [2000]

- [Lee98] Lee I. *Rapid full densification of alumina-glass composites fabricated by a selective laser sintering process*. J. Mater. Sci. Lett., 17:1907 – 1911 [1998]
- [Lee01] Lee I. *Infiltration of alumina sol into SLS processed porous  $Al_2O_3$ - $Al_4B_2O_9$  ceramic composites*. J. Mater. Sci. Lett., 20:223 – 226 [2001]
- [Lee92] Lee S.Z.; Gahr K.H.Z. *Surface Treatments of  $Al_2O_3$ -Ceramics by  $CO_2$ -Lasers*. Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 23:117 – 123 [1992]
- [Lev03] Levy G.N.; Schindel R.; Kruth J.P. *Rapid Manufacturing and Rapid Tooling with Layer Manufacturing (LM) Technologies, State of the Art and Future Perspectives*. CIRP Annals, 52(2):589 – 610 [2003]
- [Li02] Li M.; Nagashio K.; Kuribayashi K. *Microstructure formation and phase selection in the solidification of  $Al_2O_3$ - 5 at %  $SiO_2$  melts by splat quenching*. J. Mater. Res., 17(8):2026 – 2032 [2002]
- [Lin05] Linsenbühler M. *Herstellung und Charakterisierung funktionalisierter Composite-Partikel*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg [2005]
- [Lu01] Lu Y.F.; Song W.D.; Zhang Y.; Hong M.H.; Chong T. *Laser removal of particles from solid surfaces*. Riken, 32:64 – 70 [2001]
- [Lut95] Luther E.P.; Yanez J.A.; Franks G.V.; Lange F.F.; Pearson D.S. *Effect of Ammonium Citrate on the Rhology and Particle Packing of Alumina Slurries*. J. Am. Ceram. Soc., 78:1495 – 1500 [1995]



- [Ma02] Ma J.; Xie Z.; Huang Y.; Miao H.; Cheng Y. *Rheological behavior of alumina aqueous suspensions in acrylamide/polyacrylamide systems*. J. Mater. Sci. Let., 21:1163 – 1165 [2002]
- [Maj03] Majumdar J.D.; Manna I. *Laser processing of materials*. Sādhanā, 28(3 & 4):495 – 562 [2003]
- [Men98] Meng J.; Cai S.; Yang Z.; Yuan Q.; Chen Y. *Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Ceramics Containing Rodlike Particles*. J. Eur. Ceram. Soc., 18:1107 – 1114 [1998]
- [Mer94] Merz R.; Prinz F.B.; Ramaswami K.; Terk M.; Weiss L. *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium 1994*, Kap. Shape deposition manufacturing, (S. 1–8). H. L. Marcus [1994]
- [Mis00] Mistler R.E.; Twinn E.R. *Tape Casting - Theory and Practice*, Bd. 1. The American Ceramic Society [2000]
- [Mue96] Müller R.H. *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart [1996]
- [Nel93] Nelson J.C. *Selective Laser Sintering: A Definition of Process and an Empirical Sintering Model*. Dissertation, The University of Texas at Austin [1993]
- [Now01] Nowotny S.; Scharek S.; Naumann T.; Gnann R.; Heptner T.; Beyer E. *Integrated Laser Milling Center for Complete Machining*. 20th International Congress on Applications of Laser and Electron Optics - ICALEO 2001, 90a [2001]
- [Pai99] Paik U.; Hackley V.A.; Lee W. *Dispersant-Binder Interaction in Aqueous Silicon Nitride Suspensions*. J. Am. Ceram. Soc., 82:833 [1999]

- [Par65] Parks G.A. *The Isoelectric Points of Solid Oxide, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems*. Chem. Rev., 65:177 – 198 [1965]
- [Pet90] Petzold A.; Ulbricht J. *Aluminiumoxid: Rohstoff - Werkstoff - Werkstoffkomponente*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie [1990]
- [Pet99] Petzold J. *Porzellanmusterherstellung mit Hilfe der Lasersinterung*. Keramische Zeitschrift, 51(6):450 – 454 [1999]
- [Pha98] Pham D.T.; Gault R.S. *A comparison of rapid prototyping technologies*. Int. J. of Machine Tools & Manufacture, 38:1257 – 1287 [1998]
- [Pha88] Phani K.K.; Niyogi S.K.; De A.K. *Porosity dependence of fracture mechanical properties of reaction sintered  $Si_3N_4$* . J. Mater. Sci. Let., 7:1253 – 1256 [1988]
- [Pro03] Provin C.; Monneret S.; Gall H.L.; Corbel S. *Three-Dimensional Ceramic Microcomponents Made Using Microstereolithography*. Adv. Mater., 15(12):994 – 997 [2003]
- [Rai02] Rainer T. *Laserstrahlinduzierte Bildung von Silbernanopartikeln in Glas - Modell der Partikelbildung*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg [2002]
- [Ras06] Raschke D.; Gahler A.; Günster J.; Heinrich J.G.; Schwertfeger F. *Herstellung von höchstreinen laserinnenverglasten  $SiO_2$ -Tiegeln unter Reinraumbedingungen für die Halbleiterindustrie*. DKG- Handbuch: Technische Keramische Werkstoffe, 92. Erg.-Lfg., Kap. 3.6.5.2:1 – 20 [2006]
- [Ris01] Risthaus P.; Göhring D.; Knitter R.; Hansjosten E. *Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6662, Kap. Design

- und Fertigung keramischer Mikroreaktoren, (S. 109–118). Forschungszentrum Karlsruhe GmbH [2001]
- [Roc91] Rock S.J.; Wozny M.J. *Utilizing Topological Information to Increase Scan Vector Generation Efficiency*. SFF Symposium Proceedings, (S. 28 – 36) [1991]
- [Rub96] Rubahn H. *Laseranwendungen in der Oberflächenphysik und Materialbearbeitung*. B.G. Teubner [1996]
- [Sac97] Sachs E. *Rapid Prototyping in Europe and Japan, Volume I*, Kap. Rapid Prototyping Machine Design, (S. 91–102). Rapid Prototyping Association of the Society of Manufacturing Engineers [1997]
- [Sch68] Salmang H.; Scholze H. *Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik*. Springer- Verlag Berlin/Heidelberg [1968]
- [Sch05] Schneider H.; Komarneni S. *Mullite*. Wiley-VCH [2005]
- [Sch04(2)] Schwertfeger F.; Frauenknecht A.; Günster J.; Engler S.; Heinrich J.G. *In Teilbereichen verglaster SiO<sub>2</sub>- Formkörper, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung*. Deutsches Patent DE 102 60 320 A1 [2004]. Wacker-Chemie AG (München, Deutschland)
- [Sch04(1)] Schwertfeger F.; Günster J.; Engler S.; Heinrich J.G. *Verfahren zur Herstellung eines innenseitig verglasten SiO<sub>2</sub>- Tiegels*. Deutsches Patent DE 103 24 440 A1 [2004]. Wacker-Chemie AG (München, Deutschland)
- [Sch99] Schwertfeger F.; Weis J.; Ritter P.; Molter A.; Schweren W.; Frey V.; Scherm H. *Hochgefüllte SiO<sub>2</sub>- Dispersion, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung*. Deutsches Patent

- DE 199 43 103 A1 [1999]. Wacker-Chemie AG (München, Deutschland)
- [So01] So J.; Bae S.H.; Yang S.; Kim D.H. *Preparation of Silica Slurry for Wafer Polishing via Controlled Growth of Commercial Silica Seeds*. Korean J. Chem. Eng., 18(4):547 – 554 [2001]
- [Sta04] Stampfl J. *3D- techniques in Materials Science*. Habilitation, Technische Universität Wien [2004]
- [Sta05] Stampfl J.; Liska R. *New Materials for Rapid Prototyping Applications*. Macromol. Chem. Phys., 206:1253 – 1256 [2005]
- [Ste03] Steen W.M. *Laser material processing - an overview*. J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 5:S3 – S7 [2003]
- [Sti99] Stierlen P. *Verfahren zur Herstellung eines keramischen Bauteils*. Deutsches Patent DE 189 09 657 A1 [1999]
- [Sub95] Subramanian P.K. *Selective Laser Sintering of Alumina*. Dissertation, The University of Texas at Austin [1995]
- [Sun02(2)] Sun C.; Zhang X. *Experimental and numerical investigations in microstereolithography of ceramics*. J. Appl. Phys., 92(8) [2002]
- [Suv99] Suvaci E.; Messing G.L. *Processing parameter effects on the reaction bonding of aluminum oxide process*. J. Mater. Sci., 34(13):3249 – 3261 [1999]
- [Tan04] Tang Y.; Feng L.; Chen Y.; Li A. *Fabrication of Mullite Powders by a Novel Processing*. J. Adv. Eng. Mater., 6(1 - 2):69 – 71 [2004]
- [Tay03] Tay B.Y.; Evans J.R.G.; Edirisinghe M.J. *Solid freeform fabrication of ceramics*. International Materials Reviews, 48(6):341 – 370 [2003]

- [Thi02] Thies M. *Herstellung und rheologische Eigenschaften von porösen Kalk- Natron- Silicatschmelzen*. Dissertation, Technische Universität Berlin [2002]
- [Tol04] Tolochko N.K.; Arshinov M.K.; Arshinov K.I.; Ragulya A.V. *Laser Sintering of SiO<sub>2</sub> Powder Compacts*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 43(1 - 2):10 – 16 [2004]
- [Tol00] Tolochko N.K.; Laoui T.; Khloplov Y.V.; Mozzharov S.E.; Titov V.I.; Ignatiev M.B. *Absorptance of powder materials suitable for laser sintering*. Rapid Prototyping Journal, 6(3):155 – 160 [2000]
- [Tou72] Touloukian Y.S.; DeWitt D.P. *Thermal radiative properties, nonmetallic solids, in Thermophysical Properties of Matter*. Plenum Press N.Y., 8:157 – 162 [1972]
- [Tri03] Triantafyllidis D.; Bernstein J.R.; Li L.; Stott F.H. *Dual laser beam modification of high alumina ceramics*. J. Las. Appl., 15(1):49 – 54 [2003]
- [Tri02] Triantafyllidis D.; Li L.; Stott F.H. *Surface Treatment of Alumina-Based Ceramics Using Combined Laser Sources*. Appl. Surf. Sci., 186:140 – 144 [2002]
- [Tri06] Triantafyllidis D.; Li L.; Stott F.H. *Modeling of Boundary Porosity Formation in Laser Melting and Re-Solidification of Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 89(4):1286 – 1294 [2006]
- [Vee96] Veeramasuneni S.; Yalamanchili M.R.; Miller J.D. *Measurement of Interactions Forces Between Silica and Alpha-Alumina by Atomic Force Microscopy*. J. Colloid Interface Sci., 184:594 [1996]

- [Vor02] Vortisch H. *Beobachtung von Phasenübergängen in einzeln levitierten Schwefelsäuretröpfchen mittels Raman- Spektroskopie und elastischer Lichtstreuung*. Dissertation, Freie Universität Berlin [2002]
- [Wei97] Weiss L.E. *Rapid Prototyping in Europe and Japan, Volume I*, Kap. Processes Overview, (S. 5–20). Rapid Prototyping Association of the Society of Manufacturing Engineers [1997]
- [Wil03] Wildhack S. *Herstellung flüssigphasengesinterter Schichtkomposite aus SiC und AlN*. Dissertation, Universität Stuttgart [2003]
- [Xie01] Xie J.; Zhang N.; Guers M.; Varadan V.K. *Ultraviolet-curable polymers with chemically bonded carbon nanotubes for micro-electromechanical system applications*. Smart Mater. Struct., 11:575 – 580 [2001]

# Curriculum Vitae

*André Gahler*

## Persönliche Daten

---

Geburtsdatum: 20.05.78  
Geburtsort: Nordhausen  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## Ausbildung

---

09/85 – 08/86      Grundschule in Bahir Dar, Äthiopien  
09/86 – 08/92      Regelschule Nord in Nordhausen  
09/92 – 07/97      Wilhelm- von- Humboldt- Gymnasium in Nordhausen  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife  
10/98 – 12/03      Technische Universität Clausthal  
Abschluss: Dipl.- Ing. Energiesystemtechnik

## Beruflicher Werdegang

---

01/04 – 12/06      **Technische Universität Clausthal**  
wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe  
Professur für Ingenieurkeramik  
seit 01/07      **OC Oerlikon**, Trübbach (Schweiz)  
Process Engineer (Laser)